



IPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0905769-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0905769-2

(22) Data do Depósito: 30/01/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 14/07/2015

(51) Classificação Internacional: C08F 297/08; C08L 53/00.

(30) Prioridade Unionista: US 61/024,688 de 30/01/2008.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO EM BLOCO DE ETILENO/A-OLEFINA, ARTIGO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO

(73) Titular: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.. Endereço: 2040 DOW CENTER, MIDLAND, MI 48674, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: GARY MARCHAND; YUNWA CHEUNG; BENJAMIN POON; JEFFREY WEINHOLD; KIM WALTON; PANKAJ GUPTA; COLIN LI PI SHAN; PHILLIP HUSTAD; ROGER KUHLMAN; EDMUND CARNAHAN; EDDY GARCIA-MEITIN; PATRICIA ROBERTS.

(87) Publicação PCT: WO 2009/097565 de 06/08/2009

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 05/11/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 05/11/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO EM BLOCO DE ETILENO/ α -OLEFINA, ARTIGO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO"

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se composições separadas em mesofase de interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina com sequências de blocos controladas e artigos feitos dos interpolímeros em bloco.

Antecedentes da invenção

[002] Copolímeros em bloco compreendem sequências ("blocos") da mesma unidade monomérica, covalentemente ligadas a sequências de tipos diferentes. Os blocos poderão ser conectados em uma variedade de maneiras, tais como estruturas A-B em di-bloco e estruturas A-B em tri-bloco, onde A representa um bloco e B representa um bloco diferente. Em um copolímero em multi-bloco, A e B poderão estar conectados de um número diferente de maneiras e poderão ser repetidos multiplamente. Ele poderá ainda compreender blocos adicionais de diferentes tipos. Copolímeros em multi-bloco poderão ser ou multi-blocos lineares, ou multi-blocos em estrela (nos quais todos os blocos são ligados ao mesmo átomo ou parcela química) ou polímeros em forma de pente, onde os blocos B estão ligados por uma extremidade a uma cadeia principal A.

[003] Um copolímero em bloco é criado quando duas ou mais moléculas de polímeros de diferentes composições químicas são covalentemente ligadas entre si. Conquanto uma ampla variedade de arquiteturas de copolímeros em bloco seja possível, um número de copolímeros em bloco envolve a ligação covalente de blocos de plástico duro, que são

substancialmente cristalinos ou vítreos, a blocos elastoméricos formando elastômeros termoplásticos. Outros copolímeros em bloco, tais como copolímeros em bloco de borracha-borracha (elastômero-elastômero), vítreo-vítreo, e vítreo-cristalino, também são possíveis e poderão ter importância comercial.

[004] Um método para fazer copolímeros em bloco é produzir um "polímero vivo".

[005] Diferentemente de processos de polimerização de Ziegler-Natta típicos, processos de polimerização viva envolvem apenas etapas de iniciação e propagação e essencialmente carecem de reações secundárias de terminação de cadeia. Isto permite a síntese de estruturas predeterminadas e bem controladas desejadas em um copolímero em bloco. Um polímero criado em um sistema "vivo" poderá ter uma distribuição de peso molecular estreita ou extremamente estreita e ser monodispersa (i.é, a distribuição de peso molecular é essencialmente uma). Sistemas de catalisador vivos são caracterizados por uma taxa de iniciação que é de uma ordem de, ou excede, a taxa de propagação, e a ausência de reações de terminação ou de transferência. Adicionalmente, esses sistemas de catalisadores são caracterizados pela presença de um único tipo de sítio ativo. Para produzir um alto rendimento de copolímero em bloco em um processo de polimerização, tais catalisadores deverão exibir características vivas até um grau substancial.

[006] Copolímeros em bloco de butadieno-isopreno foram sintetizados via polimerização aniônica usando a técnica de adição seqüencial de monômero. Na adição sequencial, uma certa quantidade de um ou mais dos monômeros é contatada com

o catalisador. Uma vez tendo um tal monômero reagido até sua substancial extinção formando o primeiro bloco, uma certa quantidade do segundo monômero ou espécie de monômero é introduzida e deixada reagir de maneira a formar o segundo bloco. O processo poderá ser repetido usando o mesmo ou outros monômeros anionicamente polimerizáveis. Entretanto, etileno e outras α -olefinas, tais como propileno, buteno, 1-octeno, etc., não são diretamente polimerizáveis em bloco por técnicas aniônicas.

[007] Quando ocorrer cristalização sob condições quiescentes, significando que o polímero não é submetido nem a forças mecânicas externas nem a resfriamento incomumente rápido, homopolímeros feitos de um monômero altamente cristalizável cristalizarão a partir de um fundido e formarão estruturas esféricas chamadas de "esferulitos". Esses esferulitos variam de tamanho de micrometros a milímetros em diâmetro. Uma descrição deste fenômeno poderá ser encontrada em Woodward, A.E., *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Publishers, Nova York, 1988. Os esferulitos são compostos de cristalitos estratiformes chamados de lamelas. Descrições destes poderão ser encontradas em Keller, A., Sawada, S., *Makromol. Chem.*, 74, 190 (1964) e Basset, D.C., Hodge, A.M., R.H., *Proc. Roy. Soc. London*, A377, págs. 25, 39, 61 (1981). A estrutura de esferulitos parte de um núcleo de lamelas paralelas que subsequentemente se ramificam e crescem para fora do núcleo na direção radial. Cadeias poliméricas desordenadas constituem o material entre ramificações lamelares conforme descrito em Li, L., Chan C., Yeung, K.L., Li, J., Ng, K., Lei, Y., *Macromolecules*, 34, 316 (2001).

[008] Polietileno e copolímeros aleatórios de α -olefinas

de etileno poderão ser forçados a assumir morfologias não esferulíticas em certos casos. Uma situação ocorre quando as condições de cristalização não são quiescentes, tal como durante o processamento de películas sopradas ou fundidas. Em ambos os casos, os fundidos são submetidos a fortes esforços externos e rápido resfriamento, que geralmente produzem estruturas nucleadas em carreiras ou "shish kebab" conforme descrito em A. Keller, M.J. Machin, *J. Macrom. Sci. Phys.*, 1, 41(1967). Uma morfologia não esferulítica também será obtida quando as moléculas contiverem suficiente de uma α -olefina ou outro tipo de comonômero para evitar a formação de lamelas. Esta mudança no tipo de cristal ocorre porque os comonômeros são geralmente demasiadamente volumosos para carregar dentro de um cristal de etileno e, daí, uma sequência de unidades de etileno entre comonômeros não poderão formar um cristal mais espesso que o comprimento daquela sequência em uma conformação totalmente trans-. Eventualmente, as lamelas teriam que se tornar tão finas que aquela cadeia dobrando em estruturas lamelares não seriam mais favoráveis. Neste caso, cristais micelares pregueados ou enfeixados são observados, conforme descrito em S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum. A.Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 34, 1301 (1996). Estudos de frações de polietileno de baixo peso molecular provêm uma compreensão do número de unidades consecutivas de etileno que são requeridas para formar lamelas dobradas em cadeia ("chain folded lamellae"). Conforme descrito em L. Mndelkern, A. Prasad, R.G. Alamo, G.M. Stack, *Macromolecules*, 23, 3696 (1990), segmentos de cadeias poliméricas de pelo menos 100 unidades de etileno são requeridos para uma dobra de cadeia.

Abaixo deste número de unidades de etileno, frações de baixos pesos moleculares formam cristais de cadeia estendida enquanto que polietileno com pesos moleculares típicos forma micelas pregueadas e criam uma morfologia de tipo granular.

[009] Um quarto tipo de morfologia de polímero em estado sólido foi observado em copolímeros em bloco de α -olefinas feitos por polimerização aniônica em batelada de butadieno seguida de hidrogenação do polímero resultante. Na temperatura de cristalização dos segmentos de etileno, os blocos amorfos poderão ser ou vítreos ou elásticos. Estudos de cristalização dentro de uma matriz vítrea usaram di-blocos de estireno-etileno (S-E) conforme descrito em Cohen, R.E., Cheng, P.L., Douzinas, K. Kofinas, P., Berney, C.V., *Macromolecules*, 23, 324(1990) e di-blocos de etileno-vinilciclohexano (E-VCH) conforme descrito em Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J., Dee, G.T., *Macromolecules*, 34, 8968(2001). A cristalização dentro de uma matriz elástica foi estudada usando di-blocos de etileno-(3-metil-buteno) conforme descrito em Quiran, D.J., Register, R.A., Marchand, G.R., Ryan, A.J., *Macromolecules*, 30, 8338 (1997) e usando di-blocos de etileno-(estireno-etileno-buteno) conforme descrito em Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J., *Macromolecules*, 35, 2365 (2002). Quando a matriz era ou vítrea ou elástica, mas com um alto grau de segregação entre os blocos, a estrutura em estado sólido mostrou a morfologia clássica de copolímeros em bloco amorfos, tais como de estireno-butadieno-estireno (SBS), na qual os diferentes segmentos de polímero foram constritos como microdomínios de aproximadamente 25 nm de diâmetro. A cristalização dos segmentos de etileno nesses sistemas foi primariamente

constrita aos resultantes microdomínios. Os microdomínios poderão assumir a forma de esferas, cilindros ou lamelas. A dimensão mais estreita de um microdomínio, tal como perpendicular ao plano das lamelas, está constrita a <60 nm nesses sistemas. É mais típico encontrar constrições no diâmetro das esferas e cilindros, e a espessura das lamelas a <30 nm. Tais materiais poderão ser referidos aqui como separados em microfase. A figura 1 mostra a espessura de domínio lamelar previsto para copolímeros em di-bloco de etileno/octeno monodispersos a diferentes valores de peso molecular total e Δ de moles % de octeno. A figura demonstra que, mesmo com muito grandes diferenças em teor de octeno dos blocos, pesos moleculares em excesso de 180.000 g/mol são necessários para alcançar tamanhos de domínio de 50 nm. A alta viscosidade que é inevitável com pesos moleculares tão altos complica consideravelmente a produção e o processamento desses materiais. O cálculo aplicou os resultados teóricos de Matsen, M.W., Bates, F.S., *Macromolecules*, (1996), 29, 1091 a uma temperatura de 140°C, uma razão característica de 7,5, e uma densidade de fundido de 0,78 g/cm³. A correlação entre moles % de octeno e χ foi determinada usando os resultados experimentais de Reichart, G.C. et al., *Macromolecules*, (1998), 31, 7886.

[010] Copolímeros em bloco contendo tanto blocos cristalinos quanto blocos amorfos poderão cristalizar de maneira desordenada, ao invés de fundidos separados em microfase, e produzir um arranjo regular de lamelas cristalinas conforme descrito em Rangarajan, P., Register, R.A., Fetters, L.J., *Macromolecules*, 26, 4640 (1993). A espessura lamelar desses materiais é controlada pela

composição e o peso molecular de ambos os blocos conforme descrito em teorias por Dimarzio, E.A., E.A. Guttmann, C.M. Hoffman, J.D., *Macromolecules*, 13, 1194 e Whitmore, M.D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 21, 1482 (1988). Para um copolímero em bloco baseado em etileno, a espessura máxima da região cristalina dessas morfologias é igual à espessura máxima de um cristal de polietileno de alta densidade que é de cerca de 22 nm.

[011] Copolímeros em bloco de monômeros de olefina preparados usando catalisadores de polimerização vivos foram recentemente revistos por Donski, G.J., Rose, J.M., Coates, G.W., Bolig, A.D., Brookhart, M., em *Prog. Polym. Sci.*, 32, 30-92, (2007). Alguns desses copolímeros em bloco monodispersos também mostraram a morfologia clássica de copolímeros em bloco amorfos tais como de estireno-butadieno-estireno (SBS). Diversos desses copolímeros em bloco contêm segmentos ou blocos cristalizáveis, e a cristalização dos segmentos nesses sistemas foi primariamente constrita aos microdomínios resultantes. Polipropileno sindiotático-bloco-poli(etileno-co-propileno) e polipropileno sindiotático-bloco-polietileno, conforme descritos em Ruokolainen, J., Mezzenga, R., Fredrickson, G.H., Kramer, E.J., Hustad, P.D., e Coates, G.W., em *Macromolecules*, 38(3); 851-86023 (2005), formam morfologias separadas por microfases com tamanhos de domínio consistentes com copolímeros em bloco nanodispersos (<60nm). Semelhantemente, polietileno-bloco-poli(etileno-co-propileno)s com distribuições de peso molecular estreitas ($M_w/M_n = 1,07-1,3$), conforme descritos em Fukui Y., Murata M., *Appl. Catal.*, A 237, 1-10 (2002), são reivindicados como formando morfologias separadas por microfases quando

misturados com polipropilenos isotáticos com domínios de poli(etileno-co-propileno) amorfo entre 50-100 nm. Nenhuma separação em microfases foi observada na massa de copolímero em bloco.

[012] Copolímeros em bloco de olefinas em di-bloco e tri-bloco separados por microfase nos quais ambos os tipos de bloco são amorfos também foram preparados usando técnicas de polimerização de olefina viva. Um copolímero de poli(1-hexeno)-bloco-poli(metileno-1,3-ciclopenteno)-bloco-poli(1-hexeno) em tri-bloco, conforme descrito por Jayaratne, K.C., Keaton, R.J., Henningsen, D.A., Sita, I.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10490-10491 (2000), com $M_n=30.900$ g/mol e $M_w/M_n = 1,10$ exibiu uma morfologia separada por microfase com cilindros de poli(metileno-1,3-ciclopentano) medindo cerca de 8 nm de largura. Poli(metileno-1,3-ciclopentano-co-viniltetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno), conforme descrito por Yoon, J., Mathers, R.T., Coates, G.W., Thomas, E.L., em *Macromolecules*, 39(5), 1913-1919 (2006), também divulgam morfologias separadas por microfases. O poli(metileno-1,3-ciclopentano-co-viniltetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno), com $M_n = 450.000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,41$, possui domínios alternantes de 68 e 101 nm, enquanto que poli(etileno-co-propileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno), com $M_n = 576.000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,13$ tem tamanhos de domínio medindo 35-56 nm. Estas amostras demonstram a dificuldade em alcançar tamanhos de domínio >60 nm, à medida que pesos moleculares muito elevados são requeridos para alcançar tão grandes domínios.

[013] Esses materiais baseados em polimerização aniônica em batelada ou polimerização de olefina viva podem ser

adicionalmente caracterizados como tendo distribuições de peso molecular muito estreitas, tipicamente com $M_w/M_n < 1,4$, mais patente com $M_w/M_n < 1,2$, e correspondentemente distribuições de peso molecular estreitas dos seus segmentos individuais. Eles também foram examinados apenas na forma de copolímeros em di-bloco e tri-bloco uma vez que estes são mais prontamente sintetizados por polimerização aniônica viva que estruturas com números maiores de blocos.

[014] Conseguir morfologias de copolímeros em bloco separadas por microfases geralmente requer interações dispersivas desfavoráveis entre os segmentos dos diferentes blocos, conforme caracterizado pelo parâmetro de χ de Flory-Huggins, e altos pesos moleculares. Representando o peso molecular de bloco médio como N , um di-bloco de polidispersidade estreita típico contendo quantidades iguais em volume de dois blocos requer um valor de χ vezes N maior que 5,25 para o fundido exibir um morfologia de microfase ordenada, conforme mostrado por L. Leibler, *Macromolecules*, 13, 1602 (1980). Este valor mínimo de χN para alcançar a ordem aumenta até cerca de 6 para copolímeros em tri-bloco com iguais volumes dos dois tipos de blocos. Como o número de blocos por molécula aumenta mais, o χN requerido também aumenta e assintoticamente se aproxima de 7,55 no limite de um grande número de blocos por molécula conforme mostrado por T.A. Kavassalis, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, 24, 5340 (1991). Apesar de se ter mostrado que multi-blocos tais como pentablocos provêem um substancial melhoramento em propriedades mecânicas conforme descrito por T.J. Hermel, S.F. Hahn, K.A. Chaffin, W.W. Gerberich, F.S. Bates, *Macromolecules*, 36, 2190 (2003), o peso molecular global

desses multi-blocos tem que ser demasiadamente grande para atender aos requisitos para morfologias de fundido ordenadas. Uma vez que os requisitos de energia para processar um polímero aumentam pronunciadamente com o peso molecular, as oportunidades comerciais de tais multi-blocos poderão ser limitadas.

[015] Entretanto, estudos teóricos de S.W. Sides, G.H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, 121, 4974 (2004) e D.M. Cooke, A. Shi, *Macromolecules*, 39, 6661 (2006) mostraram que o χN mínimo para morfologias ordenadas decresce à medida que a polidispersidade de um ou ambos os tipos de bloco é(são) aumentado(s). Quando ambos os tipos de blocos têm uma distribuição mais provável de comprimento, i.é, a proporção do peso molecular médio ponderal para o médio numérico é de 2, o valor mínimo de χN , onde N é o comprimento de bloco médio numérico, de maneira a alcançar uma morfologia ordenada é de 2 para volumes iguais dos dois tipos de blocos conforme mostrado por L.I. Potemkin, S.V. Panyukov, *Phys. Rev. E.*, 57, 6902 (1998) para multi-blocos no limite do meio-campo. Este valor mais baixo de χN se traduz em uma redução substancial no peso molecular global para um multi-bloco ordenado fundido e, daí, uma queda nos custos de processo.

[016] Outra previsão importante feita por Potemkin, Panyukov e também por Matsen, M.W, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 148304 (2007) é que cada transição em morfologia, incluindo a transição da desordem para a ordem, não ocorre abruptamente conforme nos copolímeros em bloco monodispersos. Ao contrário, existem regiões de fases coexistentes ao longo de cada fronteira. Juntamente com fronteiras de ordem-ordem, a composição global da molécula poderá determinar como ela se

reparte entre fases. Por exemplo, di-blocos polidispersos ao longo da fronteira entre fases cilíndrica e lamelar poderão ter os di-blocos mais simétricos formando lamelas enquanto que os assimétricos tenderão a formar cilindros. Na vizinhança da fronteira de ordem-desordem, moléculas com blocos mais longos poderão formar uma morfologia ordenada enquanto que aquelas com blocos mais curtos permanecerão desordenados. Em alguns casos, essas moléculas desordenadas poderão formar uma microfase distinta. Alternativamente, a localização destas moléculas poderia ser direcionada para o centro dos domínios ordenados de uma maneira semelhante ao estufamento de domínio que ocorre quando um homopolímero é misturado com um copolímero em bloco (Matsen, M.W., *Macromolecules*, 28, 5765 (1995)).

[017] Adicionalmente a alcançar uma separação em microfases com valores mais baixos de χ_N , aventou-se também a hipótese de que a polidispersidade de comprimento de bloco tenha um efeito pronunciado no tamanho de domínio das estruturas ordenadas. O tamanho dos microdomínios em copolímeros em bloco monodispersos é grandemente uma função do peso molecular médio de um bloco, N , e é tipicamente na ordem de ~20-50 nm. Entretanto, foi previsto que a polidispersidade conduza a maiores tamanhos de domínio comparativamente com copolímeros em bloco monodispersos equivalentes (Cooke, D.M., Shi, A.C., *Macromolecules* (2006), 39, 6661-6671; Matsen, M.W., *Eur. Phys. J. E* (2006), 21, 199-207. Os efeitos da polidispersidade no comportamento de fase também foram demonstrados experimentalmente. Matsushita e colaboradores aproximaram a polidispersidade misturando uma série de poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina)s (Noro, A.,

Cho, D., Takano, A., Matsushits. Y., *Macromolecules*, (20050, 38, 4371-4376). Register e colaboradores encontraram morfologias ordenadas em uma série de poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico)s monodispersos usando uma técnica de polimerização controlada de radicais (Bendejacq, D, Ponsinet, V., Joanicot, M., Loc, Y.L., Register, R.A., *Macromolecules*, 2002, 35, 6645-6649). Mais recentemente, Lynd e Hillmyer (Lynd, N.A., Hillmeyer, M.A., *Macromolecules*, 2005, 38, 8803-8810) avaliaram uma série de poli(etileno-*alt*-propileno)s que tiveram suas cadeias estendidas com um bloco de poli(DL-lactídeo) usando técnicas sintéticas que introduziram polidispersidade no bloco de poli(DL-lactídeo). Em todos estes exemplos, a polidispersidade conduziu a espaçamentos de domínio aumentados, sugerindo que quanto mais longos os blocos têm um papel maior em determinar o tamanho de domínio. Em alguns casos, a polidispersidade também produziu mudanças no tipo de morfologia ordenada. A gama de técnicas para a síntese de copolímeros em bloco polidispersos é extremamente limitada, e é especialmente difícil introduzir polidispersidade em blocos múltiplos enquanto que mantendo uma alta fração de copolímero em bloco.

[018] Seria útil prover um copolímero em bloco com uma distribuição de peso molecular global e distribuição de peso molecular de segmentos tal que $M_w/M_n > 1,4$, isto é, separado em mesofases. Seria útil prover um tal material com dois, três ou mais blocos por cadeia.

[019] Adicionalmente, existe uma necessidade não preenchida de copolímeros em bloco separados em mesofases que sejam baseados em etileno e α -olefinas. Também existe a necessidade de copolímeros em bloco com baixos pesos

moleculares ($M_w < 200.000$ g/mol) que formem domínios maiores que aqueles de copolímeros em bloco monodispersos da técnica anterior, a saber, maiores que 60 nm na sua menor dimensão. Também existe uma necessidade de um método para fazer tais copolímeros em bloco.

Sumário da invenção

[020] A invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno- α -olefina compreendendo dois ou mais blocos intramoleculares substancialmente homogêneos compreendendo propriedades químicas ou físicas diferenciadas e tendo uma diferença no teor percentual molar de α -olefina, os ditos blocos intramoleculares sendo identificados por possuírem uma distribuição de peso molecular mais provável, sendo que o interpolímero em bloco é identificado por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e por um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0; e sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é separado em mesofases.

[021] Adicionalmente, a invenção provê um copolímero em bloco de etileno/ α -olefina onde o copolímero é caracterizado por ter um peso molecular médio de 40.000 g/mol, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de cerca de 1,4 a cerca de 2,8, e uma diferença em teor percentual molar de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro de mais que cerca de 20 moles por cento.

[022] A invenção também provê um artigo feito do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina descrito acima.

[023] De acordo com a presente invenção, também é provido para um processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis, preferivelmente dois ou mais monômeros

polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero polimerizável, para formar um copolímero em bloco compreendendo blocos ou segmentos múltiplos de composição de polímero ou propriedades diferentes, especialmente blocos ou segmentos compreendendo níveis de incorporação de comonômero diferenciados nos quais a diferença em teores de comonômero entre blocos ou segmentos seja maior que 20% molares, o dito processo compreendendo contatar um monômero ou mistura de monômeros polimerizáveis por adição sob condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização por adição, um cocatalisador, e um agente de translado de cadeia, o dito processo sendo caracterizado pela formação de pelo menos algumas cadeias de polímero em crescimento sob condições de processo diferenciadas em dois ou mais reatores operando sob condições de polimerização de estado estacionário ou em duas ou mais zonas de um reator operando sob condições de polimerização sob fluxo pistonado.

Breve descrição dos desenhos

[024] A seguir, a invenção será melhor descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[025] A figura 1 é uma plotagem da espessura prevista de cada domínio para um copolímero em di-bloco de etileno/octeno feito com 50% de cada tipo de bloco a diferentes valores de peso molecular de cadeia principal, conforme medidos por GPC convencional, e diferente níveis de Δ moles % de octeno;

[026] A figura 2 é uma plotagem construída com base na equação de Flory para copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios para ilustrar a definição de "índice de bloco". "A" representa o copolímero aleatório perfeito, inteiro; "B"

representa um "segmento duro" puro; e "C" representa o copolímero em bloco perfeito, inteiro, tendo o mesmo teor de comonômero que "A". A, B e C definem uma área triangular dentro da qual a maioria das frações de TREF cairiam;

[027] A figura 3 mostra a temperatura de fusão como uma função da densidade. Em copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina tradicionais, os pontos de fusão decrescem com as densidades decrescentes. Entretanto, os interpolímeros inventivos (representados pelos losangos) exibem pontos de fusão mais altos que copolímeros aleatórios de densidade equivalente, exibindo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis corresponde à relação: $T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2$;

[028] A figura 4 mostra uma calibração de referência usada para calcular o teor de comonômero de octeno de picos de ATREF. As plotagens mostram a razão do percentual molar de octeno por NMR contra a área de FWHM de infravermelho (metila/metileno) dos picos de ATREF de padrões de copolímero de etileno-octeno aleatório;

[029] A figura 5 mostra o cálculo de área de infravermelho de FWHM para um copolímero de etileno-octeno aleatório (AFFINITY® PL1840, 0,909 g/cm³, I_2 0,9, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company;

[030] A figura 6 mostra graficamente que os pontos de fusão de frações ATREF do exemplo 2 são significativamente mais altos que aqueles de copolímeros de octeno aleatórios, ATTANE® 4203, 0,90 g/cm³, I_2 0,8 e AFFINITY® PL1880, 0,90 g/cm³, I_2 1 (ambos comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company) que são ajustados a uma linha representando

(-5,7696(moles % de comonômero da fração de ATREF) + 127, 02 (linha cheia);

[031] A figura 7 mostra que o calor de fusão (determinado por DSC) de frações de ATREF do exemplo 2 é significativamente mais baixo que aquele de frações de TREF de copolímeros de etileno octeno aleatórios, ATTANE[®] 4203, 0,90 g/cm³, I₂ 0,8 e AFFINITY[®] PL1880, 0,90 g/cm³, I₂ 1 (ambos comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company);

[032] A figura 8 é uma representação esquemática do processo de formação de copolímero de acordo com a presente invenção em dois ou mais diferentes reatores;

[033] A figura 9 mostra curvas de ATREF para (a) comparativo A, (b) comparativo B, (c) comparativo C, (d) para exemplo 1a, (e) para exemplo 1(b) e (f) para exemplo 2;

[034] A figura 10 mostra curvas de ATREF para comparativos A-C e exemplos 1a, 1b, e 2, bem como o teor de comonômero dos picos de TREF conforme medido por IR. A plotagem mostra graficamente que os exemplos inventivos 1a, 1b, e 2 têm um teor muito mais alto de comonômero no pico de TREF que o comparativo C;

[035] A figura 11 é uma comparação dos traços de GPC para o comparativo C e exemplos 1b e 2;

[036] A figura 12 é uma comparação das propriedades de tração para o comparativo C e exemplos 1b e 2;

[037] A figura 13 mostra a relação entre I₁₀/I₂ e Δ octeno para o exemplo comparativo B e os exemplos 1b e 2. As amostras com Δ octeno > 10 moles% têm valores mais altos de I₁₀/I₂ que o exemplo comparativo com Δ octeno = 9,4 moles%;

[038] A figura 14 mostra micrografias de força atômica (AFM) de películas moldadas por compressão dos exemplos

comparativos A-C e exemplo 1b;

[039] A figura 15 é uma imagem de AFM de um Copolímero em Bloco Estirênico (SBC, 28% p/p de estireno, 83 moles% de "buteno" no bloco B, $M_n = 64.000$ g/mol) a uma amplificação de 30.000X;

[040] A figura 16 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão do exemplo 2 a ampliações de 15.000X e 30.000X, respectivamente. A imagem revela uma morfologia separada por mesofases. Um alto nível de ordem de longa faixa é evidente, uma vez que os domínios são predominantemente orientados na mesma direção através de uma área de pelo menos $36 \mu\text{m}^2$;

[041] A figura 18 mostra espectros de transmitância de películas moldadas por compressão do exemplo 2 juntamente com uma película moldada por compressão de polímero AFFINITY® PL1280G (comercialmente disponível da The Dow Chemical Company);

[042] A figura 19 mostra espectros de reflectância de películas moldadas por compressão do exemplo 2 juntamente com uma película moldada por compressão de polímero AFFINITY® PL1280G (comercialmente disponível da The Dow Chemical Company). Em contraste com os espectros da película do material de AFFINITY®, que exibe pouca ou nenhuma reflexão através das faixas medidas de comprimento de onda, o exemplo 2 exibe uma reflectância pico maior que 40% de reflectividade a 364 nm;

[043] A figura 20 mostra espectros de reflectância de películas moldadas por compressão dos exemplos comparativos B e C. Adicionalmente, também são mostradas películas dos exemplos 1 e 2 que foram dissolvidas em xilenos quentes e

reprecipitados em metanol para remover espécies absorvedoras de UV. Os comparativos mostram menos que 15% de reflectância através da faixa avaliada, enquanto que os exemplos 1 e 2 exibem refletividades pico próximas de 50%;

[044] A figura 21 mostra espectros de refletividade para películas do exemplo 2 e a mistura do exemplo 2 com 25% p/p de óleo. A adição do óleo resulta em um deslocamento na refletividade pico de 364 nm para aproximadamente 415 nm;

[045] A figura 22 mostra espectros de reflectância do exemplo 2 e a mistura do exemplo 2 com quantidades variáveis de exemplo comparativo C. A mistura com o exemplo comparativo C resulta em um deslocamento da reflectância para comprimentos de onda mais altos;

[046] A figura 23 exhibe graficamente o aumento na reflectividade pico misturando o exemplo comparativo C com o exemplo 1;

[047] A figura 24 exhibe graficamente espectros de reflectância do exemplo 2 e frações de TREF do exemplo 2. As frações toda mostram refletividade pico a comprimentos de onda mais baixos que a película do exemplo 2 base;

[048] A figura 25 mostra curvas de ATREF dos exemplos 3-6 como (a)-(d), respectivamente;

[049] A figura 26 mostra curvas de ATREF dos exemplos 7-10 como (a)-(d), respectivamente;

[050] A figura 27 mostra curvas de ATREF dos exemplos 11-12 como (a) e (b), respectivamente;

[051] A figura 28 mostra o módulo de armazenamento (G') e delta tan como uma função da temperatura para os exemplos comparativos A, B e E, e exemplos 4 e 5, respectivamente; e

[052] A figura 29 compara espaçamentos de domínio medidos

às previsões para um di-bloco monodisperso com os mesmos M_w e composição final.

Descrição de concretizações da invenção

Definições Gerais

[053] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer de mesmo tipo, quer diferentes. O termo genérico "polímero" engloba os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero". Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais α -olefinas C_{3-8} .

[054] O termo "cristalino", caso empregado, significa um polímero que possua uma primeira ordem de transição ou ponto de fusão cristalino (T_m) conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente. O termo poderá ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". Os cristais poderão existir como pilhas de cristais lamelares intimamente empilhados, lamelas formando os braços de esferulitos, ou como cristais lamelares isolados ou micelares pregueados. O termo "amorfo" refere-se a um polímero falto de um ponto de fusão cristalino conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente. O termo "elastômero" refere-se a um polímero ou segmento de polímero tendo T_g de menos que 0°C , mais preferivelmente -15°C , mais preferivelmente -25°C .

[055] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois diferentes tipos de

monômeros) bem como o termo terpolímero (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três diferentes tipos de monômeros). Ele também engloba polímeros feitos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[056] O termo "interpolímero de etileno- α -olefina" geralmente se refere a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar majoritária de todo o polímero, i.é, etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento de todo o polímero. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial remanescente de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 75 moles por cento de todo o polímero e um teor de octeno de cerca de 5 a cerca de 25, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20 moles por cento de todo o polímero. Para muitos copolímeros de etileno/buteno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 60 moles por cento de todo o polímero e um teor de buteno de cerca de 10 a cerca de 40, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 35 moles por cento de todo o polímero, e o mais preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 30 moles por cento de todo o polímero. Para muitos copolímeros de etileno/propileno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 40 moles por

cento de todo o polímero e um teor de propileno de cerca de 15 a cerca de 60, preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 50 moles por cento de todo o polímero, e o mais preferivelmente de cerca de 35 a cerca de 45 moles por cento de todo o polímero. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou em uma quantidade minoritária ou como um sub-produto de um processo químico. Conquanto os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina conforme produzidos são substancialmente puros e frequentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

[057] O termo "copolímero em bloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos (também referidos como "blocos") quimicamente distintos preferivelmente unidos de uma maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas ponta-com-ponta com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de uma maneira pendente ou enxertada.

[058] Concretizações da invenção provêem uma nova classe de interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina (daqui por diante "polímero inventivo", "interpolímeros de etileno/ α -olefina", ou variações destes). Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem um ou mais comônômeros de α -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades físicas ou químicas, sendo que os polímeros são separados em

mesofases. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em bloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados aqui intercambiavelmente.

[059] Comparados com copolímeros aleatórios, os polímeros inventivos possuem diferentes sufixos em propriedades químicas, especialmente cristalinidade, entre blocos ou segmentos, e suficiente comprimento de bloco dos respectivos blocos para alcançar uma ou mais das propriedades desejadas de copolímeros em bloco verdadeiros, tais como propriedades termoplásticas/ elastoméricas, enquanto que ao mesmo tempo sendo adequados para preparações em processos de polimerização de olefinas convencionais, especialmente processos de polimerização em solução contínuos empregando quantidades catalíticas de catalisadores de polimerização. Em uma concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado aos mesmos, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), régio-regularidade ou régio-irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificação, a homogeneidade, ou qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em bloco são caracterizados por distribuições únicas tanto do índice de polidispersidade global (PDI ou M_w/M_n) quanto o PDI de cada bloco, distribuição de comprimento de bloco, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo inédito de fazer os polímeros.

[060] Comparados com copolímeros em bloco da técnica anterior, incluindo copolímeros produzidos por adição

sequencial de monômero, catalisadores fluxionais, ou técnicas de polimerização aniônica, os copolímeros da invenção são caracterizados por distribuições únicas de polidispersidade de polímero (PDI ou M_w/M_n) e distribuição de comprimento de bloco, com duas ou três, preferivelmente duas diferentes composições de blocos. Isto é devido, em uma concretização preferida, ao efeito do uso de um ou mais agentes de translado em combinação com um catalisador de polimerização baseado em complexo metálico de alta atividade em dois ou mais reatores ou zonas de polimerização operando sob diferentes condições de polimerização. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os copolímeros em di-bloco desejavelmente possuem PDI de cerca de 1,4 a cerca de 8, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 3,5, mais preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 2,5, e o mais preferivelmente de cerca de 1,6 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,6 a cerca de 2,1.

[061] Os respectivos blocos do interpolímero em bloco inventivo desejavelmente possuem um PDI adequado a uma distribuição de Schulz-Flory ao invés de uma distribuição de Poisson. O uso do presente processo de polimerização resulta em um produto tendo um número de blocos distinguíveis por polímero igual ao número de reatores ou de distintas zonas de reação empregado no processo, com uma distribuição polidispersa de tamanhos de blocos. Daí resulta a formação de produtos de polímeros tendo propriedades físicas melhoradas e distinguíveis. Ademais, os novos produtos acima poderão ser formados na presença de um copolímero aleatório ou homopolímero formado em um ou mais dos processos associados devido à terminação de cadeia precoce ou intencional sem

transferência de cadeia para o agente de translado de cadeia (CSA). Desta maneira, uma mistura de polímeros contendo um modificador de impacto ou compatibilizante preparado *in situ* poderá ser preparada em dois ou mais reatores ou zonas de polimerização operando em série.

[062] Será prontamente apreciado por aquele entendido no assunto que em uma concretização do presente processo inventado o CSA poderá ser adicionado uma vez, mais que uma vez (intermitentemente), ou adicionado continuamente cada reator ou zona de polimerização, preferivelmente o(a) inicial. Não obstante o CSA poder ser adicionado em um ponto imediatamente antes da descarga do primeiro reator ou zona, ou mesmo em um conduto ou condutor interveniente conectando os(as) respectivos(as) reatores ou zonas, é preferível que o CSA seja adicionado à mistura reagente antes de iniciar a polimerização, ao mesmo tempo que a polimerização é iniciada, ou pelo menos durante uma porção significativa do tempo no qual a polimerização é conduzida no primeiro reator. Uma mistura completa do CSA e a mistura reagente poderá ser ocasionada por dispositivos misturadores ativos ou estáticos ou pelo uso de qualquer dispositivo agitador ou bombeador empregado para misturar ou transferir a mistura reagente.

[063] A tendência a comprimentos de blocos mais longos para ter um papel mais importante em determinar tamanho de domínio, combinado com a habilidade de estufar domínios, cria o potencial para tamanhos de domínio que sejam muito maiores que aqueles observados em copolímeros em bloco monodispersos típicos. A habilidade de algumas moléculas de serem ordenadas e outras desordenadas contribui para a formação de domínios estufados. A morfologia destes sistemas pode ser denominada

como separação em mesofase destinada a copolímeros em bloco ("block copolymer-directed mesophase separation).

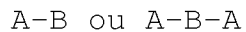
[064] Conforme usado aqui "separação em mesofase" significa um processo no qual blocos poliméricos são localmente segregados de maneira a formarem domínios. A cristalização dos segmentos de etileno nesses sistemas é primariamente constricto aos mesodomínios resultantes e tais sistemas podem ser referidos como "separados em mesofase". Esses mesodomínios poderão assumir a forma de esferas, cilindros, lamelas, ou outras morfologias conhecidas para copolímeros em bloco.

[065] O interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo poderá ter um valor de χN , onde N é o comprimento médio numérico de bloco, na faixa de cerca de 2 a cerca de 20, preferivelmente na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 15, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 10.

[066] Na descrição a seguir, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independentemente de a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" ser usada em conexão com os mesmos. Eles poderão variar de 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, às vezes, de 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior R^L e um limite superior R^U for divulgada, qualquer número caindo dentro da faixa estará especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa estarão especificamente divulgados: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com 1 por cento de incremento, i.é, 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por

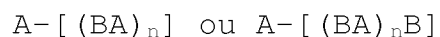
cento, ou 100 por cento. Ademais, qualquer faixa numérica definida por dois números R conforme definido acima estará também especificamente divulgada.

[067] Em algumas concretizações, o copolímero em bloco poderá ser representado pela seguinte fórmula:



onde "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[068] Outras concretizações da invenção poderão ser representadas pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou superior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[069] Outras concretizações da invenção são representadas pela seguinte fórmula:

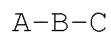


onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou superior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[070] Em outras concretizações, o copolímero em bloco usualmente não tem um terceiro tipo de bloco. Ainda nas

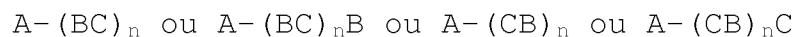
outras concretizações, cada bloco A e bloco B tem monômeros ou comonômeros aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nenhum bloco A ou bloco B compreendem dois ou mais segmentos (ou su-blocos) de composição distinta, tais como um segmento de ponta, o qual tem uma composição diferente do restante do bloco.

[071] Outras concretizações da invenção são representadas pela seguinte fórmula:



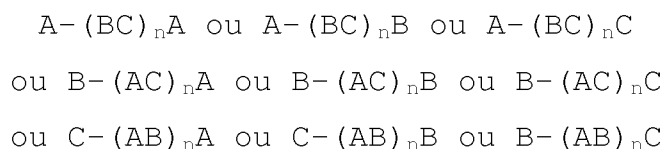
onde "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole, e "C" representa um ou outro bloco ou segmento duro ou mole. Preferivelmente, As, Bs e Cs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[072] Outras concretizações da invenção são representadas pela seguinte fórmula:



[073] onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou superior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[074] Concretizações adicionais da invenção podem ser representadas pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60,

70, 80, 90, 100 ou superior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela.

[075] Blocos ou segmentos "duros" refere-se a blocos semi-cristalinos de unidades polimerizadas nas quais etileno está presente em uma quantidade maior que cerca de 80 moles por cento, e preferivelmente maior que cerca de 88 moles por cento. Em outras palavras, o teor de comonômero nos segmentos duros é de menos que 20 moles por cento, e preferivelmente de menos que 12 moles por cento. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo, etileno. Blocos ou segmentos "moles", por outro lado, refere-se a blocos de unidades polimerizadas nas quais o teor de comonômero é maior que 20 moles por cento, preferivelmente maiores que 25 moles por cento, até 100 moles por cento. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles poderá ser maior que 20 moles por cento, maior que 25 moles por cento, maior 1 30 moles por cento, maior que 35 moles por cento, maior que 40 moles por cento, maior que 45 moles por cento, maior que 50 moles por cento, ou maior que 60 moles por cento.

[076] Em uma concretização preferida, os polímeros da invenção possuem uma distribuição mais provável de comprimentos de blocos. Polímeros preferidos de acordo com a invenção são interpolímeros em bloco contendo 2 a 3 blocos ou segmentos. Em um polímero contendo três ou mais segmentos, (isto é blocos separados por um bloco distinguível) cada bloco poderá ser igual ou quimicamente diferente e geralmente caracterizado por uma distribuição de propriedades.

[077] Não se querendo prender a nenhuma teoria em particular, o seguinte tratamento matemático dos polímeros resultantes é baseado em parâmetros teoricamente derivados que se acredita se apliquem aos polímeros inventivos e demonstrem que, especialmente em dois ou mais reatores ou zonas contínuos, em estado estacionário conectados em série, tendo condições de polimerização diferenciadas às quais o polímero em crescimento é exposto, os comprimentos de blocos do polímero sendo formado em cada reator ou zona irá se conformar a uma provável distribuição, derivada da seguinte maneira, onde p é a probabilidade da propagação do polímero em um reator com relação às sequências de bloco do catalisador i . O tratamento teórico é baseado em suposições e métodos padrão conhecidos na técnica e usados para prever os efeitos da cinética de polimerização na arquitetura molecular, incluindo o uso de expressões de taxa de reação de ação de massa que não são afetadas por comprimentos de cadeias ou blocos, e a suposição de que o crescimento de cadeia polimérica estará concluído em um período muito curto de tempo comparativamente com o tempo de residência médio. Tais métodos foram anteriormente divulgados em W.H. Ray, J. Macromol. Sci. Macromol. Chem., C8, 1 (1972) e A.E. Hamielec e J.F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H. Reichert e W. Geisler, Eds., Hanser, Munique, 1983. Adicionalmente, assume-se que cada incidência da reação de translado de cadeia em um dado reator resulta na formação de um único bloco de polímero, enquanto que o translado do polímero terminado por agente de translado de cadeia para um diferente reator ou zona e a exposição a diferentes condições de polimerização resulta em formação de um bloco diferente.

Para o catalisador i , a fração ou sequências de comprimento n sendo produzidas em um reator a um dado $X_i[n]$, onde n é um número inteiro de 1 a infinito representando o número total de unidades de monômero no bloco.

$X_i = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$ distribuição mais provável de comprimentos de bloco

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \quad \text{comprimento médio numérico de bloco}$$

[078] Se mais que um catalisador estiver presente em um reator ou zona, cada catalisador terá uma probabilidade de propagação (p_i) que resultará em um comprimento de bloco médio e distribuição únicos para um polímero feito naquele reator ou zona. Em uma concretização mais preferida a probabilidade de propagação é definida como:

$R_p[i]$

$$P_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_s[i] + R_t[i] + [C]}$$

para cada catalisador $i=\{1,2,\dots\}$ onde

$R_p[i]$ = taxa local de consumo de monômero por catalisador i .

$R_t[i]$ = taxa local de transferência e terminação de cadeia para o catalisador i

$R_s[i]$ = taxa de translado de cadeia local com polímero dormente, (moles/L/tempo).

[079] Para um dado reator, a taxa de propagação de polímero, $R_p[i]$, é definida usando uma constante de taxa aparente,

$$\overline{k_{pi}}$$

multiplicada por uma concentração de monômero total, $[M]$, e multiplicada pela concentração local de catalisador i , $[C_i]$, conforme segue:

$$R_p[i] = \overline{k_{pi}} [M][C_i]$$

[080] A taxa de transferência, terminação, e translado é determinada como uma função da transferência de cadeia para hidrogênio (H_2), eliminação de beta hidreto, e transferência de cadeia para agente de translado de cadeia (CSA). As quantidades $[H_2]$ e $[CSA]$ são concentrações molares e cada valor de k sobrescrito é uma taxa constante para o reator ou zona:

$$R_t[i] = K_{H_2i} [H_2] [C_i] + k_{\beta i} [C_i] + k_{ai} [CSA] [C_i]$$

[081] Cadeias de polímero dormentes são criadas quando uma parcela de polímero se transfere para um CSA e todas as parcelas CSA que reagem são assumidas estar emparelhadas com uma cadeia de polímero dormente. A taxa de translado de cadeia de polímero dormente para catalisador i é dada conforme segue, onde $[CSA]$ é a concentração de alimentação de CSA, e a quantidade $([CSA_f] - [CSA])$ representa a concentração de cadeias de polímero dormentes:

$$R_s[i] = k_{ai} [C_i] ([CSA_f] - [CSA])$$

[082] Como resultado do tratamento teórico acima, poderá ser visto que a distribuição de comprimento de bloco global para cada bloco do copolímero em bloco resultante é uma soma da distribuição de comprimento de bloco dada anteriormente por $X_i[n]$, ponderada pela taxa de produção de polímero local para o catalisador i . Isto significa que um polímero feito sob pelo menos duas condições de formação de polímero diferentes terá pelo menos dois blocos ou segmentos distinguíveis cada um possuindo um comprimento de bloco baseado em uma distribuição de comprimento de bloco mais provável, em um caso ideal.

[083] Uma vez que o polímero é compreendido de dois ou

mais blocos ou segmentos que são unidos para formar um único polímero, e cada bloco ou segmento é quimicamente ou fisicamente distinguível (diferentemente de pelo peso molecular ou distribuição de peso molecular) de blocos ou segmentos adjacentes, o copolímero em bloco resultante possui propriedades físicas e químicas únicas comparativamente com copolímeros aleatórios de mesma composição bruta.

[084] A invenção também provê uma composição compreendendo um copolímero, especialmente um copolímero tal compreendendo na forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, o dito copolímero compreendendo duas ou mais regiões intramoleculares compreendendo propriedades físicas e químicas diferenciáveis, especialmente regiões de incorporação de comonômero diferenciadas, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é separado em mesofases. De maneira altamente preferível, o copolímero possui uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos que 2,8, preferivelmente na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8.

[085] Adicionalmente, a invenção provê um copolímero de etileno/ α -olefina onde o copolímero é caracterizado por um peso molecular médio de mais que 30.000 g/mol, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8, e uma diferença em percentual molar no teor de α -olefina entre blocos de mais que cerca de 20 moles por cento.

[086] A invenção também provê um artigo feito a partir do copolímero de etileno/ α -olefina descrito acima.

[087] De maneira altamente desejável, os produtos de polímero aqui compreendem pelo menos uma quantidade de um polímero contendo dois ou mais blocos ou segmentos

distinguíveis caracterizados por uma distribuição mais provável de tamanhos de bloco. O polímero recuperado do segundo reator ou zona de um processo de dois reatores ou zonas poderá ser terminado de maneira a formar um copolímero em di-bloco, acoplado através do uso de um agente de acoplamento polifuncional de maneira a formar um copolímero em tri-bloco ou em multi-bloco, incluindo dendrímeros, ou funcionalizado por conversão do agente de translado de cadeia terminal em vinila, hidroxila, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico, ou outro grupo funcional, de acordo com técnicas conhecidas.

[088] Em ainda outra concretização da invenção, o agente de translado empregado nos processos acima possui múltiplos sítios para experimentar troca de polímero, isto é, é multi-centrado, especialmente bi-centrado, que causa ineditamente a formação de um produto de polímero compreendendo copolímeros de acordo com a invenção contendo três ou mais segmentos de polímero distintos após experimentar uma polimerização sequencial em dois reatores ou zonas conectados(as) em série.

[089] Em ainda uma concretização adicional da presente invenção, é provida uma mistura de polímeros compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou de propileno e/ou um copolímero de etileno ou propileno com um ou mais comonômeros copolimerizáveis, e (2) um copolímero em tribloco de acordo com a presente invenção ou preparado de acordo com o processo da presente invenção. Em uma concretização desejável, o componente (1) é um polímero matriz compreendendo polietileno de alta densidade ou polipropileno isotático e o componente (2) é um copolímero em bloco elastomérico de acordo com a

presente invenção contendo dois ou três regiões distintas de incorporação diferenciada de comonômero. Em uma concretização preferida, o componente (2) compreende oclusões do polímero matriz formadas durante a formulação dos componentes (1) e (2). Os interpolímeros em bloco inventivos formam estruturas separadas em mesofase com domínios maiores que aqueles de copolímeros em bloco monodispersos da técnica anterior, a saber, maiores que 60 nm na sua menor dimensão, a despeito de terem pesos moleculares baixos ($M_w < 200.000$ g/mol).

[090] Aqueles entendidos no assunto irão reconhecer que o tamanho dos domínios poderá ser controlado variando o peso molecular ou mudando a diferença em teor de comonômero do interpolímero em bloco. Os tamanhos dos domínios também poderão ser modificados misturando outro componente com a massa de polímero. Compostos de mistura adequados incluem homopolímeros ou copolímeros com composição semelhante àquela de um dos respectivos blocos ou segmentos dos copolímeros, óleos tais como óleo mineral, solventes tais como tolueno ou hexano.

[091] Conquanto o processo acima tenha sido descrito como preferivelmente formando um produto em di-bloco, é um objetivo adicional da invenção preparar copolímeros em multi-bloco, incluindo copolímeros hiper-ramificados ou dendriméricos, através de acoplamento de polímero terminado com um agente de translado de cadeia saindo do segundo reator ou zona (ou qualquer reator ou zona subsequente) usando um agente de acoplamento di-funcional ou poli-funcional. Adicionalmente, caso duas ou mais reações sejam empregadas, o produto se assemelhará àquele feito por polimerização viva em mais que um reator, com a diferença de que cada bloco dos

presentes polímeros possui uma distribuição mais provável de pesos moleculares e composição. Em particular, a polidispersidade dos presentes polímeros é geralmente menor que 2,4 e poderá se aproximar de 1,5 para produto feito em dois reatores.

[092] O limite teórico de M_w/M_n geralmente iguala o valor de $(1 + 1/n)$, onde n é o número de reatores empregados na produção do polímero, de acordo com os cálculos de J. Appl. Poly. Sci., 92, 539-542 (2004). Em uma série de dois reatores, o limite teórico de M_w/M_n é igual ao valor de $2 \cdot (1 - f_1 \cdot f_2)$, onde f_1 e f_2 são as frações em massa de polímero compreendendo os dois blocos, de acordo com os cálculos descritos em Macromolecules 40, 7061-7064 (2007).

[093] Em geral, o número médio de blocos na ausência de acoplamento dos presentes polímeros será igual ao número de reatores empregado. Aquele entendido no assunto apreciará que o produto da presente polimerização irá normalmente incluir quantidades de polímero convencional dependendo da eficácia do agente de translado em particular empregado sob as condições de polimerização.

[094] Em algumas concretizações, a invenção compreende pelo menos um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina compreendendo dois ou mais segmentos ou blocos intramoleculares substancialmente homogêneos compreendendo propriedades químicas ou físicas diferenciadas, os ditos segmentos intramoleculares sendo caracterizados por possuírem uma distribuição de pelo menos mais provável, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é caracterizado por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e:

(a) tem pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2 \text{ ou}$$

(b) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e um ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1269(d) \text{ ou}$$

(c) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração tipicamente tendo um teor de comonômero de pelo menos 5 por cento superior que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(d) tem um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de 1:1 a 9:1; ou

(e) é caracterizado por um índice de bloco maior que zero e até 1,0; e

sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é separado em

mesofase.

[095] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina da invenção poderão ser caracterizados por separação em mesofase. Os tamanhos de domínio são tipicamente na faixa de cerca de 40 nm a cerca de 300 nm, preferivelmente na faixa de cerca de 50 nm a cerca de 250 nm, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 60 nm a cerca de 200nm, conforme medidos pela menor dimensão. Adicionalmente, os domínios poderão ter menores dimensões que sejam maiores que cerca de 60 nm, maiores que cerca de 100 nm, e maiores que cerca de 150 nm. Os domínios poderão ser caracterizados como cilindros, esferas, lamelas ou outras morfologias conhecidas para polímeros separados em mesofase. Os polímeros separados em mesofase compreendem copolímeros em bloco de olefinas onde a quantidade de comonômero nos segmentos moles comparativamente com os segmentos de duros é tal que o copolímero em bloco sofra separação em mesofase na fusão. A quantidade requerida de comonômero poderá ser medida em moles por cento e varia para cada comonômero. Um cálculo poderá ser feito para qualquer monômero desejado de maneira a determinar a quantidade requerida para alcançar a separação em mesofase. O nível mínimo de incompatibilidade, expresso como χ_N , para alcançar a separação em mesofase nestes copolímeros em bloco polidispersos é previsto como sendo $\chi_N=2,0$ (I.I. Potemkin, S.V. Panyukov, *Phys. Rev. E.* 57, 6902 (1998). Reconhecendo que flutuações geralmente empurram a transição de ordem-desordem em copolímeros em bloco comerciais para um valor ligeiramente maior de χ_N , um valor de $\chi_N=2,34$ foi usado como o mínimo nos cálculos abaixo. Seguindo a abordagem de D.J. Lohse, W.W. Graessley, Polymer Blends Volume 1: Formulation,

de. D.R. Paul, C.B. Bucknall, 2000, χN poderá ser convertido no produto de χ/v e M_b/ρ onde v é um volume de referência, M_b é o peso molecular médio numérico de bloco e ρ é a densidade de fundido. A densidade de fundido é tomada como sendo de $0,78 \text{ g/cm}^3$. χ/v Para casos onde o comonômero seja buteno ou propileno é determinado usando 130°C como temperatura e então realizando uma interpolação ou extrapolação dos dados providos na tabela 8.1 na referência por Lohse e Graessley. Para cada tipo de comonômero, é realizada uma regressão linear em moles por cento de comonômero. Para casos onde octeno for o comonômero, o mesmo procedimento é realizado com os dados de Reichart, G.C. et al., *Macromolecules* (1998), 31, 7886. Usando M_n , o peso molecular médio numérico de todas as moléculas em unidades de g/mol, a seguinte equação descreve a diferença de comonômero mínima entre os blocos para alcançar a separação em mesofase:

$$\Delta(\text{percentual de comonômero}) \geq A / (M_n)^{0,5}$$

onde octeno for o comonômero, A é maior que ou igual a cerca de 4524, preferivelmente maior que ou igual a cerca de 4977, mais preferivelmente maior que ou igual a cerca de 5203, e também poderá ser maior que ou igual a cerca de 5425, maior que ou igual a 5656 e maior que ou igual a 5880. Quando buteno for o comonômero, A é maior que ou igual a cerca de 6953, preferivelmente maior que ou igual a cerca de 7649, e também poderá ser maior que ou igual a cerca de 8337, maior que ou igual a cerca de 8692, e maior que ou igual a cerca de 9037. Quando propileno for o comonômero, A será maior que ou igual a cerca de 9187, preferivelmente maior que ou igual a cerca de 10100, mais preferivelmente maior que ou igual a cerca de 10560, e poderá também ser maior que ou igual a

cerca de 11010, maior que ou igual a 11480, e maior que ou igual a 11935. Quando $M_n=51.000$ g/mol e o comonômero for 1-octeno, a diferença em moles por cento de octeno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ octeno, é maior que ou igual a cerca de 20 moles por cento, preferivelmente maior que ou igual a 22 moles por cento, maior que ou igual a 23 moles por cento, preferivelmente maior ou igual a 24 moles por cento, maior que ou igual a 25 moles por cento, e maior que ou igual a 26 moles por cento. Adicionalmente, o valor de Δ -octeno poderá ser na faixa de cerca de 20 moles por cento a cerca de 53,0 moles por cento, preferivelmente na faixa de 23 moles por cento a cerca de 50,0 moles por cento, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 26 moles por cento a cerca de 45 moles por cento. Quando $M_n=51.000$ g/mol e o comonômero for 1-buteno, a diferença em moles por cento de buteno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ buteno, é maior que ou igual a cerca de 30,5 moles por cento, maior que ou igual a 33,8 moles por cento, maior que ou igual a 35,4 moles por cento, e poderá também ser maior que ou igual a cerca de 36,9 moles por cento, maior que ou igual a 38,4 moles por cento, e maior que ou igual a 40 moles por cento. Adicionalmente, o valor de Δ -buteno poderá ser na faixa de cerca de 30,5 moles por cento a cerca de 80,0 moles por cento, preferivelmente na faixa de 35 moles por cento a cerca de 76,0 moles por cento, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 38 moles por cento a cerca de 70 moles por cento. Quando $M_n=51.000$ g/mol e o comonômero for propileno, a diferença em moles por cento de propileno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ buteno, é maior que ou igual a cerca de 40,0 moles por cento, maior que ou igual a 44,7

moles por cento, maior que ou igual a 40,7 moles por cento, e poderá também ser maior que ou igual a cerca de 46,7 moles por cento, maior que ou igual a 48,7 moles por cento, e maior que ou igual a 50,8 moles por cento, e maior que ou igual a 52,8 moles por cento. Adicionalmente, o valor de Δ -buteno poderá ser na faixa de cerca de 40 moles por cento a cerca de 95,0 moles por cento, preferivelmente na faixa de 44 moles por cento a cerca de 90,0 moles por cento, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 48 moles por cento a cerca de 85 moles por cento.

[096] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofase poderão ter características de cristais fotônicos, estruturas óticas periódicas projetadas para afetar o movimento de fótons. Certas composições desses interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofase aparecem peroléscentes ao olho. Em alguns casos, películas dos interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofase refletem luz através de uma banda de comprimentos de onda na faixa entre 200-1200 nm. Por exemplo, certas películas aparecem azuis através de luz refletida, mas amarelas através de luz transmitida. Outras composições refletem luz na faixa ultravioleta (UV), de 200-400 nm, enquanto que outras refletem luz na faixa infravermelho (IR), de aproximadamente 750 nm - 1000 nm.

[097] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por um índice de bloco médio, ABI, que é maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,4. O índice de bloco médio, ABI, é média ponderal do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparativo (i.é,

fracionamento de um polímero por Fracionamento por eluição e elevação de temperatura) de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C (apesar de que outros incrementos de temperatura, tais como 1°C, 2°C, 10°C, também poderão ser usados):

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

onde BI_i é o índice de bloco para a i ésima fração do interpolímero de etileno/ α -olefina obtido por TREF preparativo, e w_i é a percentagem em peso da i ésima fração. Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento em torno da média, daqui por diante referido como índice de bloco médio ponderal de segundo momento, poderá ser definido conforme segue.

[098] BI médio ponderal de 2º momento =

$$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

onde N é definido como o número de frações com BI_i maior que zero. Com referência à figura 2, para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas as quais dão o mesmo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde T_X é a temperatura de eluição de ATREF preparativo para a i ésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_X é a fração molar de etileno para a i ésima fração, que também poderá ser medida por NMR ou IR conforme descrito abaixo. P_{AB} é a fração molar do etileno para todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também poderá ser medido por NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição e a fração molar do etileno para "segmentos duros"

puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para um homopolímero de polietileno de alta densidade.

[099] T_{AB} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de P_{AB}). T_{AB} poderá ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + B$$

onde α e B são duas constantes que poderão ser determinadas por calibração usando um número de frações de TREF preparativo bem caracterizadas de um copolímero aleatório de composição ampla e/ou copolímeros de etileno aleatórios bem caracterizados de composição estreita. Deverá ser notado que α e B poderão variar de instrumento para instrumento. Ademais, necessitar-se-ia criar uma curva de calibração apropriada de interesse com a composição de polímero de interesse, usando faixas de peso molecular e tipo de comonômero para as frações de TREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios apropriados usados para criar a calibração. Existe um ligeiro efeito por peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de peso molecular semelhantes, tal efeito poderá ser essencialmente negligenciável. Em algumas concretizações, copolímeros de etileno aleatórios satisfazem à seguinte relação:

$$\ln P = -237,83/T_{ATREF} + 0,639$$

[100] A equação de calibração acima relaciona a fração molar de etileno, P , à temperatura de eluição de TREF analítico, T_{ATREF} , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou frações de TREF preparativo para copolímeros aleatórios de composição ampla, T_{XO} é a temperatura de ATREF

para um copolímero aleatório da mesma composição (i.é, tendo o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma fração molar de etileno de P_x . T_{x0} poderá ser calculada a partir de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$ de uma fração molar P_x medida. T_{x0} também poderá ser calculada de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$. Reciprocamente, P_{x0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição (i.é, o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma temperatura de ATREF de T_x , que poderá ser calculada a partir de $\ln P_{x0} = \alpha/T_{x0} + \beta$.

[101] Descrição adicional da metodologia de índice de bloco está referenciada em *Macromolecular Symposia*, Vol. 257, (2007), que está aqui integralmente incorporado por referência.

[102] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de TREF preparativo, poderá ser calculado o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas concretizações, ABI será maior que zero, mas menor que cerca de 0,4, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em algumas concretizações, ABI será maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deverá ser na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, ABI será de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em algumas concretizações, ABI será na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de

0,9 a cerca de 1,0.

[103] Uma outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é que o interpolímero de etileno/ α -olefina compreende pelo menos uma fração de polímero que possa ser obtida por TREF preparativo, sendo que a fração tem um índice de bloco maior que cerca de 0,1 a até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,4. Em algumas concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 a cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 a até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possuirá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

[104] Em um aspecto, os interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma ou mais das propriedades descritas a seguir.

[105] Em um aspecto, os interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina usados em concretizações da invenção têm

uma M_w/M_n de cerca de 1,5 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis corresponde à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(D)^2.$$

[106] Tal relação de ponto de fusão/densidade é ilustrada na figura 3. Diferentemente dos copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios tradicionais cujos pontos de fusão decrescem com o decréscimo das densidades, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade for entre cerca de 0,87 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C onde a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa entre cerca de 115°C a cerca de 125°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³.

[107] Em ainda um outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados usando Fracionamento por eluição e elevação de temperatura ("TREF"), caracterizados pela dita fração ter um teor molar de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s), e tem um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com

base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco.

[108] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) uma razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ de 1 a 20, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5; e/ou (2) uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento, preferivelmente de menos que 70 por cento, especialmente de menos que 60 por cento, menos que 50 por cento, ou menos que 40 por cento, até uma deformação permanente por compressão de 0 por cento.

[109] Em ainda outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento, menos que 70 por cento, ou menos que 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente por compressão a 70°C é de menos que 70 por cento ou menos que 60 por cento, mais preferivelmente menos que 40 a 50 por cento e abaixo até tão baixa quanto cerca de 0 por cento.

[110] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e têm uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento, preferivelmente menos que 70 por cento, ou menos que 60 por cento, o mais preferivelmente menos que 40 a 50 por cento e tão baixa quanto próxima de zero por cento.

[111] Em algumas concretizações, os copolímeros em multi-bloco possuem um PDI ajustado a uma distribuição de Schultz-Flory ao invés de uma distribuição de Poisson. Os copolímeros são adicionalmente caracterizados por terem tanto uma distribuição de blocos polidispersos quanto uma distribuição de tamanhos de blocos polidispersos e possuindo uma distribuição mais provável de comprimentos de blocos. Copolímeros em multi-bloco preferidos são aqueles contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

[112] Ademais, os interpolímeros em bloco inventivos têm características ou propriedades adicionais. Em um aspecto, os interpolímeros preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, são caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em dibloco ou tribloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF caracterizado pela dita fração ter um teor de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10% mais alto, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), e tem um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero bloqueado.

Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero bloqueado e/ou do interpolímero comparável tendo um teor de comonômero total dentro de 10 por cento em peso daquele do interpolímero bloqueado.

[113] O teor de comonômero poderá ser medido usando uma técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Ademais, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, o polímero é primeiramente fracionado usando TREF em frações cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleção de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm pelo menos uma tal fração tendo um teor de um teor molar de comonômero mais alto que a correspondente fração do interpolímero comparável.

[114] A figura 4 e a figura 5 mostram e descrevem o cálculo do teor de comonômero do pico de ATREF usando o cálculo da área de FWHM. A área do pico poderá ser calculada usando um cálculo de amplitude plena/meio máximo (FWHM) após aplicar as linhas base apropriadas para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. Para este copolímero de etileno octeno aleatório, a razão de áreas de amplitude plena/meio máximo da área de resposta de metila para metileno [$\text{CH}_3(61,0)/\text{CH}_2(77,5)$] foi de 0,786 no detector de infravermelho do ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado como a linha base. Para este pico de ATREF medido, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à direita

e à esquerda do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base, que intercepta as porções direita e esquerda da curva de ATREF. O teor de octeno destes copolímeros de etileno-octeno aleatórios foi determinado como sendo de 3,9 moles% após aplicar a curva de calibração de comonômero mostrada na figura 4.

[115] Em um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por pelo menos dois blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômeros polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), o dito interpolímero em bloco tendo um pico (mas não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coletar e/ou isolar frações individuais), caracterizado em que o dito pico possui um teor de comonômero estimado por espectroscopia de infravermelho quando expandido usando uma área de cálculo de amplitude plena/meio máximo (FWHM), possui um teor molar médio de comonômero mais alto, preferivelmente de pelo menos 5 por cento superior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento superior, que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo de área de amplitude plena/meio máximo (FWHM), sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero bloqueado. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável

também estará dentro de 10 por cento daquele do interpolímero bloqueado e/ou interpolímero comparável possui um teor de comonômero total dentro de 10 por cento em peso daquele do copolímero bloqueado. O cálculo de amplitude plena/meio máximo (FWHM) é baseado na razão das áreas de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] pelo detector de infravermelho do ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado da linha base e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à direita e à esquerda do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base, que intercepta as porções direita e esquerda da curva de ATREF. Uma curva de calibração para teor de comonômero é feita usando copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando a razão do teor de comonômero por NMR contra a área de FWHM do pico de ATREF. Para este método de infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero do pico de TREF do polímero inventivo poderá ser determinado referenciando esta curva de calibração usando sua razão de área de metila:metileno [CH_3/CH_2] por FWHM do pico de ATREF. A figura 5 demonstra o cálculo desta razão para uma curva de ATREF representativa para um copolímero aleatório.

[116] O teor de comonômero poderá ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Usando esta técnica, o dito interpolímero bloqueado poderá ter um teor de comonômero mais elevado que um

correspondente interpolímero comparável.

[117] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco tem um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico da fração de TREF sendo comparada, medido em °C.

[118] Adicionalmente aos aspectos e propriedades descritos aqui, os polímeros inventivos poderão ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Em um aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (copolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em dibloco ou tribloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pela dita fração ter um teor de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento em peso mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20, ou 25 por cento mais alto, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente são o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por

cento daquele do interpolímero bloqueado. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também estará dentro de 10 por cento daquela do interpolímero bloqueado e/ou do interpolímero comparável terá um teor total de comonômero dentro de 10 por cento em peso daquele do interpolímero bloqueado.

[119] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 mol por cento de comonômero, o interpolímero bloqueado tendo um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 13,89$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico de ATREF da fração de TREF sendo comparada, medida em °C.

[120] Em ainda um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma copolimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em dibloco ou tribloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elua entre 40°C e 130°C quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração ter um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento, tendo um

ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para aquelas frações tendo um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, cada fração tem um ponto de fusão por DSC de cerca de 110°C ou superior. Mais preferivelmente, as ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, terão um ponto de fusão por DSC que corresponde à equação:

$T_m > (-5,7696) (\text{moles por cento de comonômero na fração}) + 127,02$ ou, preferivelmente

$T_m \geq (-5,5926) (\text{moles por cento de comonômero na fração}) + 135,90.$

[121] Em ainda outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em dibloco ou tribloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, mais preferivelmente um copolímero em dibloco ou tribloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração que tenha uma temperatura de eluição por ATREF maior que ou igual a 76°C ter uma entalpia de fundido (calor de fusão), conforme medida por DSC, correspondente à equação:

[122] $\text{Calor de fusão (J/g)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de eluição por ATREF em graus Celsius}) - 136,58.$

[123] Os interpolímeros em bloco inventivos têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando

fracionada usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração que tenha uma temperatura de eluição por ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, ter uma entalpia de fundido (calor de fusão), conforme medida por DSC, correspondente à equação:

[124] Calor de fusão (J/g) $\leq$ (1,1312)(temperatura de eluição por ATREF em graus Celsius) + 22,97.

[125] Estas relações são mostradas na figura 7. Especificamente, o interpolímero em bloco possui frações moleculares que eluem entre 40°C e 130°C, quando fracionadas usando incrementos de TREF, que são caracterizados por cada fração que tenha uma temperatura de eluição por ATREF maior que ou igual a 76°C, ter uma entalpia de fundido (calor de fusão) conforme medida por DSC, correspondente à equação: Calor de fusão (J/g) $\leq$ (3,1718)(temperatura de eluição por ATREF em graus Celsius) - 136,58, enquanto que cada fração que tenha uma temperatura de eluição por ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, tem uma entalpia de fundido (calor de fusão), conforme medida por DSC, correspondente à equação: Calor de fusão (J/g) $\leq$ (1,1312)(temperatura de eluição por ATREF em graus Celsius) + 22,97.

[126] Medição de Composição de Comonômero de Pico de ATREF com Detector de Infravermelho

[127] A composição de comonômero do pico de TREF poderá ser medida usando um detector de infravermelho IR4 comercialmente disponível da Polymer Char, Valencia, Espanha (<http://www.polymerchar.com>).

[128] O "modo composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH₂) e um sensor de composição (CH₃) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região

de 2800–3000 cm^{-1} . O sensor de medição detecta os carbonos do metileno (CH_2) no polímero (que se relaciona diretamente à concentração do polímero na solução) enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

[129] O detector quando usado com um instrumento de ATREF provê tanto um sinal de resposta de concentração (CH_2) quanto de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo de TREF. Uma calibração específica de polímero poderá ser criada medindo a razão de área do CH_3 para CH_2 para polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido por NMR). O teor de comonômero de um pico de ATREF de um polímero poderá ser estimado aplicando uma calibração de referência da razão das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (i.é, a razão CH_3/CH_2 contra teor de comonômero).

[130] A área dos picos poderá ser calculada usando um cálculo de amplitude plena/meio máximo (FWHM) após aplicar as linhas base apropriadas para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de amplitude plena/meio máximo é baseado na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho de ATREF, sendo que o pico mais alto (maior) é identificado da linha base, e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando

uma linha horizontal até a linha base que intersecta as porções direita e esquerda da curva de ATREF.

[131] A aplicação de espectroscopia de infravermelho para medir o teor de comonômero de polímeros neste método de ATREF-infravermelho é, em princípio, semelhante àquele de sistemas de GPC/FTIR conforme descritos nas seguintes referências: Markovitch, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170, ambas as quais sendo aqui integralmente incorporadas por referência.

[132] Deverá ser notado que enquanto as frações de TREF na descrição acima são obtidas com um incremento de 5°C, outros incrementos de temperatura são possíveis. Por exemplo, uma fração de TREF poderia ser com um incremento de 4°C, um incremento de 3°C, um incremento de 2°C, um incremento de 1°C.

[133] Para copolímeros de etileno e uma α -olefina, os polímeros inventivos com dois blocos ou segmentos preferivelmente possuirão (i) um PDI de pelo menos 1,5 até um valor máximo de 2,8, mais preferivelmente entre 1,6 e 2,5; (2) um calor de fusão de 90 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , de menos que -25°C, mais preferivelmente menos que -30°C, e/ou (5) uma e apenas uma

T_m .

[134] Ademais, os polímeros inventivos poderão ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades divulgadas aqui, um módulo de armazenamento, G' , tal que o $\log(G')$ seja maior que ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior que ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C. Ademais, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento plano como uma função da temperatura na faixa de 0 a 100°C que é uma característica de interpolímeros em bloco, e anteriormente desconhecida para um copolímero de olefina, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas alifáticas de C_{3-4} . (Pelo termo "relativamente plano neste contexto quer-se dizer que o $\log G'$ (em Pascals) decresce de menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

[135] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, preferivelmente de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão dos interpolímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos, ou 5 g/10 minutos.

[136] Os polímeros poderão ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 g/mol a

500.000 g/mol, e especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos poderá ser de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 g/cm³ a 0,925 g/cm³ ou de 0,867 g/cm³ a 0,910 g/cm³.

[137] O processo geral para fazer os polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos e publicações de patente: pedido de patente provisório U.S. n° 60/717.545, depositado em 15 de setembro de 2005, e publicação PCT n° WO 2007/035485, depositado em 14 de setembro de 2006, ambos os quais sendo aqui integralmente incorporados por referência. Por exemplo, um tal método compreende um processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um monômero copolimerizável por adição, propileno e pelo menos um monômero copolimerizável por adição tendo 4 a 20 átomos de carbono, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um monômero copolimerizável tendo de 4 a 20 átomos de carbono, para formar um copolímero compreendendo duas regiões ou segmentos de composições ou propriedades diferenciadas, especialmente regiões compreendendo índices de incorporação de comonômero diferentes, o dito processo compreendendo:

- 1) contatar um monômero ou uma mistura de monômeros polimerizável por adição sob condições de polimerização por adição, preferivelmente condições de polimerização uniformes ou homogêneas, em um reator ou zona de reator com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização de olefina e um cocatalisador e caracterizado pela formação de cadeias de polímeros a partir do(s) dito(s)

monômero ou monômeros;

2) transferir a mistura reagente para um segundo reator ou zona de reator e opcionalmente adicionar um ou mais reagentes, catalisadores, monômeros ou outros compostos antes de, simultaneamente com ou após a dita transferência; e

3) causar que ocorra polimerização no dito segundo reator ou zona de reator de maneira a formar segmentos de polímero que sejam diferenciados dos segmentos de polímero formados na etapa 1);

o dito processo sendo caracterizado pela adição de um agente de translado de cadeia à mistura reagente antes, durante ou após a etapa 1) de maneira tal que pelo menos algumas das moléculas do polímero resultante na etapa 3) compreendam dois ou mais blocos ou segmentos quimicamente ou fisicamente distinguíveis.

[138] A invenção envolve o conceito de usar o translado de cadeia como uma maneira de prolongar a vida útil de uma cadeia de polímero de maneira tal que uma fração substancial das cadeias de polímero saia pelo menos do primeiro reator de uma série de reatores múltiplos ou da primeira zona de reator em um reator de zonas múltiplas operando substancialmente sob condições de fluxo pistonado na forma de polímero terminado com um agente de translado de cadeia, e a cadeia polimérica experimentando diferentes condições de polimerização no próximo reator ou zona de polimerização. Diferentes condições de polimerização nos respectivos reatores ou zonas incluem o uso de diferentes monômeros, comonômeros, ou razões de monômero/comonômero, diferentes temperaturas, pressões ou pressões parciais de polimerização de diversos monômeros, diferentes catalisadores, diferentes gradientes de monômero,

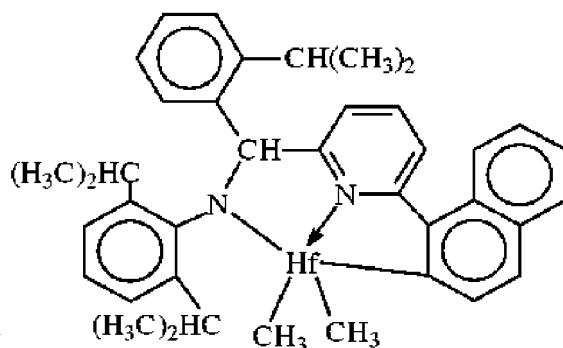
ou qualquer outra diferença conduzindo à formação de um segmento de polímero distinguível. Daí, pelo menos uma porção do polímero resultante do presente processo compreende dois, três, ou mais, preferivelmente dois ou três, segmentos de polímero diferenciados arranjados intramolecularmente.

[139] Pelo fato dos diversos reatores ou zonas formarem uma distribuição de polímeros ao invés de uma composição de polímero específica, o produto resultante possui propriedades melhoradas relativamente a um copolímero aleatório ou copolímero em bloco monodisperso.

[140] Em contraste com as técnicas de polimerização sequencial discutidas anteriormente onde o agente de translado de cadeia é utilizado, produtos de polímero poderão agora ser obtidos de acordo com a presente invenção selecionando composições de catalisadores altamente ativas capazes de rápida transferência de segmentos de polímero tanto para, quanto de, um agente de translado de cadeia adequado de maneira tal que blocos ou regiões de polímero feitos pelo catalisador possuam propriedades de polímero distinguíveis. Devido ao uso de agentes de translado de cadeia e catalisadores capazes de troca rápida e eficiente de cadeias de polímero em crescimento, o polímero em crescimento experimenta crescimento de polímero descontínuo, de maneira tal que regiões intramoleculares do polímero são formadas sob duas ou mais diferentes condições de polimerização.

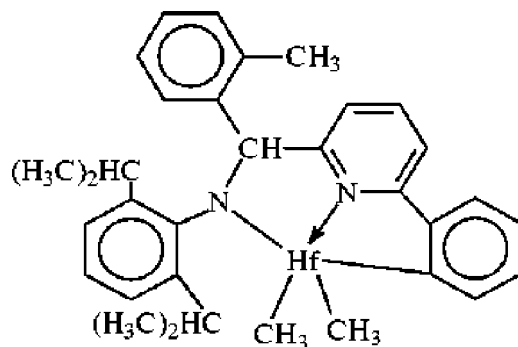
[141] Catalisadores e agentes de translado de cadeia representativos são conforme segue.

[142] Catalisador (A1) é [N-(2,6-di(1-

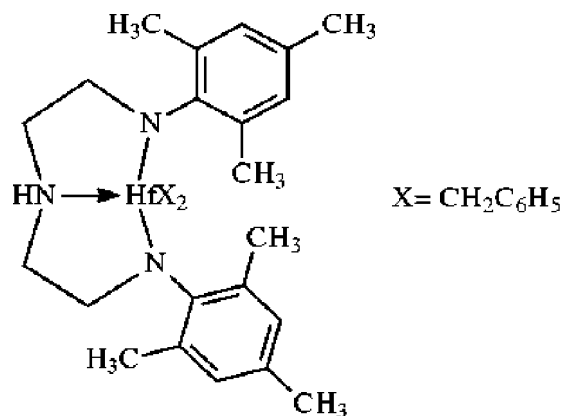


metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)] háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. n° de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

[143] Catalisador (A2) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. n° de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

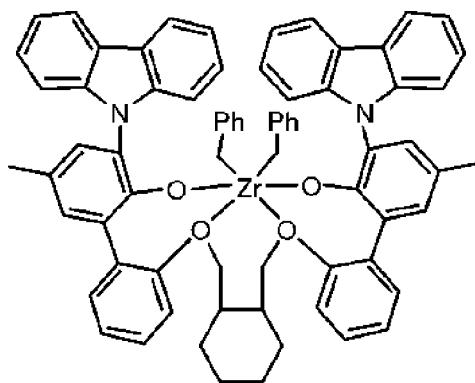


[144] Catalisador (A3) é bis[N,N'' (2,4,6-tri(metilfenil)amido) etilenodiamina]háfnio dibenzila:

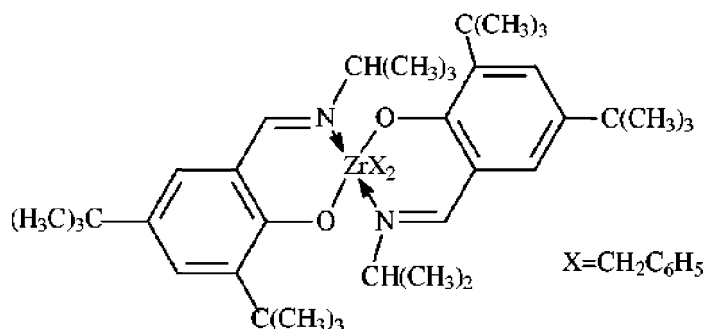


[145] Catalisador (A4) é bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-

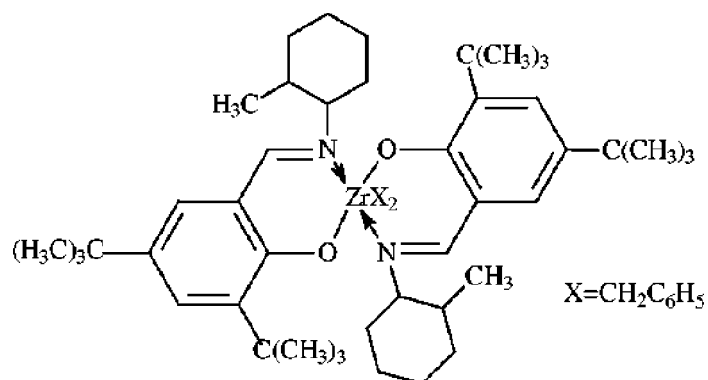
pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV) dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



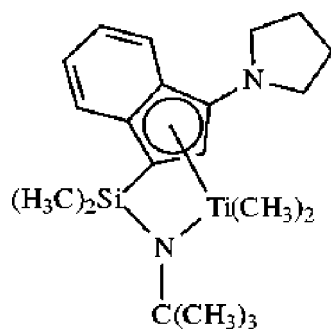
[146] Catalisador (A5) é (bis-(1-metiletil)(2-oxoil)-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos do pedido de patente provisório U.S. n° 60/553906, depositado em 17 de março 2004, e PCT/US05/08917, depositado em 17 de março de 2005 e WO2005/090427, publicado de 29 de setembro de 2005:



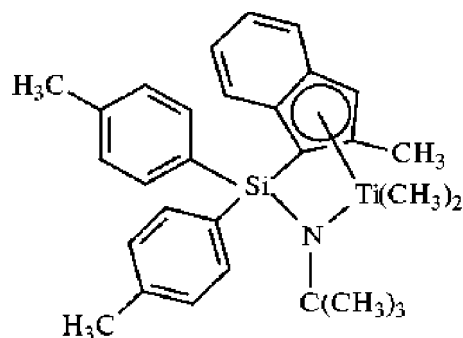
[147] Catalisador (A6) é bis(1-(2-metilciclohexil)etil(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)iminozircônio dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos do pedido de patente provisório U.S. n° 60/553906, depositado em 17 de março 2004, e PCT/US05/08917, depositado em 17 de março de 2005 e WO2005/090427, publicado de 29 de setembro de 2005:



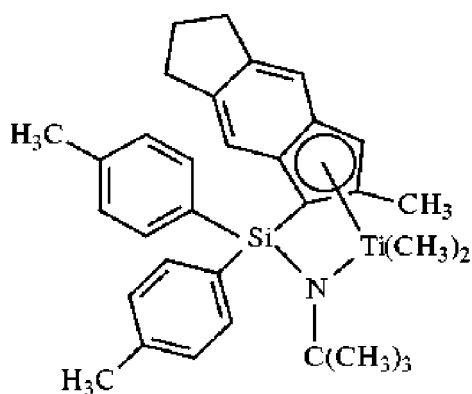
[148] Catalisador (A7) é (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. n° 6.268.444:



[149] Catalisador (A8) é (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:

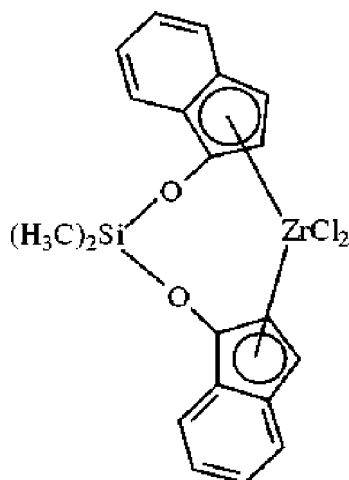


[150] Catalisador (A9) é (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-inden-1-il)silanotitânio dimetila, preparado substancialmente de acordo os ensinamentos de US-A-2003/004286:

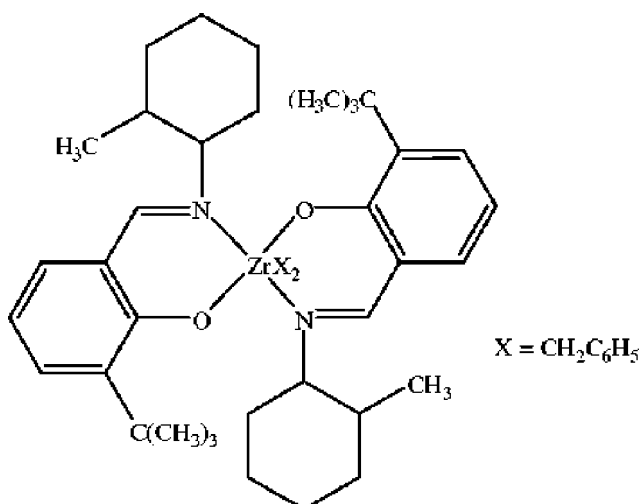


[151] Catalisador (A10) é dicloreto de bis(dimetildissiloxano) (indeno-1-il) zircônio,

comercialmente disponível da Sigma-Aldrich:



[152] Catalisador (A11) é bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3-(t-butil) fenil) imino) zircônio dibenzila, preparado substancialmente de acordo os ensinamentos de W02005/090426, publicado em 29 de setembro de 2005:



Cocatalisadores

[153] Cada um dos complexos metálicos (também intercambiavelmente referidos aqui como procatalisadores) poderá ser ativado para formar a composição de catalisador

ativa por combinação com um cocatalisador, preferivelmente um cocatalisador formando um cátion, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação destes. Em uma concretização preferida, o agente de translado é empregado tanto para fins de transferência de cadeia quanto como o componente cocatalisador ótimo da composição de catalisador. Cocatalisadores adequados são descritos no pedido de patente provisório U.S. n° 60/717.545, depositado em 15 de setembro de 2005 e WO2007/035485, publicado em 29 de março de 2007, cada um dos quais sendo aqui incorporado por referência.

[154] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetraquis(pentafluorfenil)borato de metil di(alquil C₁₄₋₁₈) amônio (daqui por diante borato de armeenio), preparado por reação de uma trialquilamina de cadeia longa (Armeen^{MR} M2HT, comercialmente disponível da Akzo-Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C₆F₅)₄], substancialmente conforme divulgado na patente U.S. n° 5.919.9883, Ex. 2.

[155] Cocatalisador 2. Sal de (alquil C₁₄₋₁₈) dimetilamônio de uma bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-undecilimidazoli-da, preparada de acordo com a patente U.S. n° 6.395.671, Ex. 16.

Agentes de Translado de Cadeia

[156] O termo "agente de translado" ou "agente de translado de cadeia" refere-se a um composto ou mistura de compostos que seja capaz de causar a transferência de polimerila (polymeryl") entre os diversos sítios de catalisador ativo sob as condições de polimerização. Isto é, a transferência de um fragmento de polímero tanto para, quanto de, um sítio de catalisador ativo de uma maneira fácil. Em contraste com um agente de translado, um "agente

de transferência de cadeia" causa o término do crescimento da cadeia polimérica traduzindo-se em uma única transferência do polímero em crescimento do catalisador para o agente de transferência de cadeia. Desejavelmente, o intermediário formado entre o agente de translado de cadeia e a cadeia de polimerila é suficientemente estável de maneira tal que a terminação de cadeia seja relativamente rara. Desejavelmente, menos que 10 por cento, preferivelmente menos que 50 por cento, mais preferivelmente menos que 75 por cento e o mais preferivelmente menos que 90 por cento dos produtos de agente de translado-polimerila são terminados antes de alcançarem 2 blocos ou segmentos de polímero intramoleculares, distinguíveis.

[157] Enquanto ligado à cadeia polimérica crescente, o agente de translado desejavelmente não altera a estrutura do polímero ou incorpora monômero adicional. Isto é, o agente de translado também não possui propriedades catalíticas significativas para a polimerização de interesse. Ao contrário, o agente de translado de cadeia forma uma interação de metal-alquila ou outro tipo com a parcela de polímero, por um período de tempo tal que poderá ocorrer a transferência da parcela de polímero para um sítio de catalisador ativo em um reator subsequente. Como consequência, a região de polímero subsequentemente formada possui uma propriedade física ou química distinguível, tal como uma identidade de monômero ou comonômero diferente, uma diferença entre distribuição, cristalinidade, densidade, taticidade, régio-erro, ou outra propriedade da composição de comonômero. Repetições subsequentes do processo acima poderão resultar na formação de segmentos ou blocos tendo diferentes

propriedades, ou uma repetição de uma composição de polímero anteriormente formada, dependendo das taxas de troca de polimerila, número de reatores ou zonas dentro de um reator, e transporte entre os reatores ou zonas. Os polímeros da invenção desejavelmente são caracterizados por pelo menos dois blocos ou segmentos individuais tendo uma diferença na composição e uma distribuição de comprimento de bloco mais provável. Isto é, blocos adjacentes têm composição alterada dentro do polímero e uma distribuição de tamanho (M_w/M_n) maior que 1,0, preferivelmente maior que 1,2.

[158] O processo da invenção empregando um catalisador, um ou mais cocatalisadores, e agente de translado de cadeia poderá ser adicionalmente elucidado por referência à figura 8, onde está ilustrado um catalisador ativado, 10 que, em um primeiro reator operando sob condições de polimerização estacionárias, ou em uma primeira zona de polimerização operando sob condições de polimerização de fluxo pistonado, forma uma cadeia de polímero, 12. Um agente de translado de cadeia, 14, adicionado juntamente com a carga inicial de reagentes ou mais tarde no processo de polimerização, incluindo imediatamente antes ou durante a transferência para um segundo reator ou zona, liga-se à cadeia de polímero produzida por um sítio de catalisador ativo evitando assim a terminação da cadeia do polímero antes de entrar no segundo reator ou zona. Na presença das condições de polimerização modificadas, o polímero em bloco ligado ao agente de translado de cadeia é transferido de volta ao sítio de catalisador, e um novo segmento de polímero, 16, que é preferivelmente distinguível do segmento de polímero 12, é produzido. O copolímero em dibloco resultante também poderá

se ligar a um agente de translado de cadeia disponível formando a combinação de um agente de translado de cadeia com o copolímero em dibloco, 18, antes ou após a saída do segundo reator ou zona. A transferência do polímero em crescimento múltiplas vezes para um sítio de catalisador ativo poderá ocorrer com o contínuo crescimento do segmento de polímero. Sob condições de polimerização uniformes, a cadeia de polímero em crescimento é substancialmente homogênea, apesar de que moléculas individuais possam diferir em tamanho. O primeiro e o segundo segmentos de polímero formados no processo são distinguíveis porque as condições de polimerização em existência ao tempo da formação dos respectivos blocos ou segmentos são diferentes e o agente de translado de cadeia é capaz de prolongar o tempo de vida do polímero (isto é, o tempo durante o qual crescimento de polímero adicional poderá ocorrer) até serem experimentados dois ou mais diferentes ambientes de polimerização. As cadeias de copolímero em dibloco, 20, poderão ser recuperadas por terminação, tal como por reação com água ou outra fonte de prótons, ou funcionalizadas, caso desejado, formando vinila, hidroxila, silano, éster de ácido carboxílico, ionoméricos, ou outros grupos funcionais terminais, para substituir o agente de translado de cadeia. Alternativamente, o segmento de polímero em dibloco poderá ser acoplado com um agente de acoplamento polifuncional, especialmente um agente de acoplamento difuncional, tal como diclorometilsilano ou dicloreto de etileno, e recuperado como um copolímero em tribloco, 22. Também é possível continuar a polimerização em um terceiro reator ou zona sob condições diferentes daquelas do segundo reator ou zona, e recuperar o copolímero em

tribloco resultante, 21. Caso as condições do terceiro reator sejam substancialmente idênticas àquelas do reator ou zona inicial, o produto será substancialmente semelhante a um copolímero em tribloco convencional, mas os comprimentos de bloco tendo uma distribuição mais provável.

[159] Idealmente, a velocidade de translado de cadeia será equivalente a, ou mais rápida que, a velocidade de terminação do polímero, mesmo até 10 ou mesmo até 100 vezes mais rápida que a velocidade de terminação do polímero e significativa com relação à velocidade de polimerização. Isto permite a formação de blocos de polímero distintos no primeiro reator ou zona e descarga do dito reator ou zona para um subsequente reator ou zona de uma mistura reagente contendo quantidades significativas de cadeias de polímero terminadas com agentes de translado de cadeia e capazes de inserção contínua de monômero sob condições de polimerização distinguíveis.

[160] Selecionando diferentes agentes ou misturas de agentes de translado com um catalisador, alterando a composição de comonômero, temperatura, pressão, agente de terminação de cadeia opcional, tal como H_2 , ou outras condições de reação em reatores separados ou zonas de um reator operando sob condições de fluxo pistonado, produtos de polímero tendo segmentos de densidades ou concentrações de monômero, teor de monômero, e/ou outras propriedades distinguíveis variáveis poderão ser preparados. Por exemplo, em um processo típico empregando dois reatores de polimerização em solução contínua conectados em série e operando sob diferentes condições de polimerização, os segmentos de polímero resultantes terão cada qual uma

distribuição de peso molecular relativamente ampla característica de típicos catalisadores de polimerização por coordenação de olefinas, preferivelmente uma M_w/M_n de 1,7 a 15, mais preferivelmente de 1,8 a 10, mas irão refletir o polímero formado sob diferentes condições de polimerização. Adicionalmente, certas quantidades de um copolímero aleatório convencional também poderão ser formadas coincidentemente com a formação do copolímero em bloco da presente invenção, resultando em uma mistura de resinas. Os comprimentos de bloco médios nos polímeros resultantes poderão ser controlados pela taxa de translado das cadeias do CSA, a quantidade de CSA adicionada, e outras variáveis de processo, tais como a taxa de produto de polímero, e a quantidade de agente de terminação de cadeia opcional, tal como hidrogênio, empregada. Comprimentos de blocos médios de cada tipo de bloco poderão ser individualmente controlados alterando variáveis de processo em cada reator.

[161] Copolímeros altamente desejados compreendem pelo menos um segmento ou bloco que seja polietileno ou polipropileno altamente cristalino, especialmente polipropileno altamente isotático, intramolecularmente ligado com um ou mais blocos separados compreendendo um polímero amorfo, especialmente um copolímero de etileno e um comonômero de C_{3-8} , ou um copolímero de propileno com etileno e/ou um comonômero de C_{4-8} . Desejavelmente, este polímero é um copolímero em dibloco. Copolímeros adicionais são copolímeros em tribloco compreendendo um copolímero em bloco relativamente amorfo, central ligado entre dois blocos de polímero de poliolefina relativamente cristalinos.

[162] Uma composição adequada compreendendo catalisador,

cocatalisador, e um agente de translado de cadeia especialmente adaptado para uso aqui poderão ser selecionados por meio do seguinte procedimento em etapas múltiplas:

I. Um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente olefinas, são polimerizados usando uma mistura compreendendo um catalisador potencial e um agente de translado de cadeia potencial. Este ensaio de polimerização é desejavelmente realizado usando um reator de batelada ou semi-batelada (isto é, sem ressuprimento de catalisador ou agente de translado), preferivelmente com concentração relativamente constante de monômero, operando sob condições de polimerização em solução, tipicamente usando uma razão molar de catalisador para agente de translado de cadeia de 1:5 a 1:500. Após formar uma quantidade adequada de polímero, a reação é terminada por adição de um veneno de catalisador e as propriedades (M_w , M_n e M_w/M_n ou PDI) são medidas.

II. O ensaio de polimerização de polímero acima é repetido para diversos diferentes tempos de reação, provendo uma série de polímeros tendo uma faixa de rendimentos e valores de PDI.

III. Pares de catalisador/agente de translado de cadeia demonstrando significativa transferência de polímero tanto do, quanto para o, agente de translado de cadeia, são caracterizados por uma série de polímeros onde o PDI mínimo é de menos que 2,0, mais preferivelmente menos que 1,5, e o mais preferivelmente de menos que 1,4. Ademais, caso um translado de cadeia esteja ocorrendo, o M_n do polímero aumentará, preferivelmente de maneira quase linear, à medida que a conversão é aumentada. Pares de catalisador/agente de translado mais preferidos são aqueles dando um M_n do polímero

como uma função de conversão (ou rendimento de polímero) ajustando-se uma linha com precisão estatística (R^2) de mais que 0,95, preferivelmente de mais que 0,99.

[163] As etapas I-III são então realizadas para uma ou mais pares de catalisadores potenciais e/ou supostos agentes de translação.

[164] Adicionalmente, é preferível que o agente de translação de cadeia não reduza a atividade do catalisador (medida em peso de polímero produzido por peso de catalisador por unidade de tempo) de mais que 60 por cento, mais preferivelmente tal atividade de catalisador não é reduzida de mais que 20 por cento, e o mais preferivelmente a atividade de catalisador do catalisador é aumentada comparativamente com a atividade do catalisador na ausência de um agente de translação de cadeia. Uma consideração adicional de um ponto de vista de processo é que a mistura reagente deve possuir uma viscosidade tão baixa quanto possível para reduzir a energia consumida para produzir uma mistura reagente homogênea ou para transportar a mistura reagente. A este respeito, um agente de translação monofuncional é preferido a um agente de translação difuncional que por sua vez é preferido a um agente de translação trifuncional.

[165] O ensaio acima é prontamente adaptado a técnicas de varredura de passagem rápida usando reatores automatizados e sondas analíticas e para a formação de blocos de polímeros tendo diferentes propriedades distinguíveis. Por exemplo, um número de candidatos potenciais a agente de translação de cadeia poderá ser pré-identificado ou sintetizado *in situ* por combinação com diversos compostos organometálicos com

diversas fontes de prótons e o composto ou produto de reação adicionado a uma reação de polimerização empregando uma composição de catalisador de polimerização de olefina. Diversas polimerizações são conduzidas com razões molares variáveis de agente de translado para catalisador. Como um requisito mínimo, agentes de translado adequados são aqueles que produzam um PDI de menos que 2,0 em experimentos de rendimento variável conforme descrito acima, enquanto que não afetando de maneira significativamente adversa a atividade do catalisador, e preferivelmente melhorando a atividade do catalisador, conforme descrito acima.

[166] Alternativamente, também é possível detectar pares de catalisador/agente de translado desejáveis realizando uma série de polimerizações sob condições de reação em batelada padrões e medindo os pesos moleculares médios numéricos, PDI e rendimento em polímero ou taxa de produção resultantes. Agentes de translado adequados são caracterizados por abaixarem o M_n resultante sem significativa ampliação do PDI ou da perda de atividade (redução em rendimento ou taxa).

[167] Independentemente do método para identificar, *a priori*, um agente de translado, o termo é pretendido para referir-se a um composto que seja capaz de preparar os copolímeros em bloco presentemente identificados sob as condições de polimerização divulgadas aqui.

[168] Agentes de translado adequados para uso aqui incluem compostos metálicos do Grupo 1, 2, 12 ou 13 ou complexos contendo pelo menos um grupo hidrocarbila C_{1-20} , preferivelmente compostos de alumínio, gálio ou zinco substituídos com hidrocarbila contendo de 1 a 12 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila, e produtos de reação

destes com uma fonte de prótons. Grupos hidrocarbila preferidos são grupos alquila, preferivelmente grupos alquila de C_{2-8} lineares ou ramificados. Agentes de translado mais preferidos para uso na presente invenção são compostos de trialquil alumínio e dialquil zinco, especialmente trietilalumínio, tri(n-propil)alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri(n-hexil)alumínio, tri(n-octil)alumínio, trietilgálio, ou dietilzinco. Agentes de translado de cadeia adequados adicionais incluem o produto de reação ou mistura formada combinando o composto organometálico acima, preferivelmente um composto de tri-alquil(C_{1-8}) alumínio ou um di-alquil(C_{1-8}) zinco, especialmente trietilalumínio, tri(i-propil)alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri(n-hexil)alumínio, tri(n-octil)alumínio, ou dietilzinco; com menos que uma quantidade estequiométrica (relativamente ao número de grupos hidrocarbila) de uma amina secundária ou um composto de hidroxila, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 1-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,8-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), ou 2,6-difenilfenol. Desejavelmente, suficiente reagente de amina ou hidroxila é usado de maneira tal que um grupo hidrocarbila permaneça por átomo de metal. Os produtos de reação primários das combinações acima mais desejados para uso na presente invenção como agentes de translado são n-octilalumínio di(bis(trimetilsilil) amida), bis(dimetil) (t-butil)silóxido) de i-propila-lumínio e di(piridinil-2-metóxido) de n-octilalumínio, i-butilalumínio bis(dimetil (t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil) amida), di(piridina-2-metóxido) de n-octilalumínio, i-

butilalumínio bis(di)n-metil)amida), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilalumínio, n-octilalumínio di(etil(1-naftil) amida), bis(t-butildimetilsilóxido) de etilalumínio, etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-azacicloheptano-amida), bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

[169] Agentes de translado preferidos possuem as taxas de transferência mais altas de transferência de polímeros bem como as eficiências de transferência mais altas (incidências reduzidas de terminação de cadeia). Tais agentes de translado poderão ser usados em concentrações reduzidas e ainda alcançar o desejado grau de translado. De maneira altamente desejável, agentes de translado com um único sítio de troca são empregados devido ao fato de que o peso molecular efetivo do polímero no reator é abaixado, reduzindo assim a viscosidade da mistura reagente e conseqüentemente reduzindo custos operacionais.

[170] Durante a polimerização, a mistura reagente é contatada com a composição de catalisador ativado de acordo com quaisquer condições de polimerização adequadas. O processo é desejavelmente caracterizado pelo uso de elevadas temperaturas e pressões. Hidrogênio poderá ser empregado como agente de transferência de cadeia para controle de peso molecular de acordo com técnicas conhecidas, caso desejado. Conforme em outras polimerizações semelhantes, é altamente desejável que os monômeros e solventes empregados tenham pureza suficientemente alta para que não ocorra uma desativação de catalisador ou terminação de cadeia prematura,

a não ser que seja desejado um produto de polímero modificado com copolímero em bloco. Qualquer técnica adequada para a purificação de monômeros, tal como desvolatilizar a pressão reduzida, contatar com peneiras moleculares ou alumina de alta área superficial, ou uma combinação destes processos, poderá ser empregada.

[171] A polimerização é desejavelmente realizada como uma polimerização contínua, preferivelmente uma polimerização em solução, contínua, na qual componentes de catalisador, monômeros, e opcionalmente solvente, adjuvantes, expurgadores, e auxiliares de polimerização são continuamente alimentados a um ou mais reatores ou zonas e produto de polímero é continuamente removido daí. Dentro da abrangência dos termos "contínuo" e "continuamente" conforme usados neste contexto estão aqueles processos nos quais ocorram adições intermitentes de reagentes e remoção de produtos a intervalos curtos ou irregulares, de maneira tal que, ao longo do tempo, o processo global seja substancialmente contínuo. Ademais, conforme explicado anteriormente, o(s) agente(s) de translado de cadeia poderá(ão) ser adicionado(s) em qualquer ponto durante a polimerização, incluindo no primeiro reator ou zona, na saída ou ligeiramente antes da saída do primeiro reator, entre o primeiro reator ou zona e o segundo ou qualquer outro reator ou zona subsequente, ou até unicamente no segundo ou qualquer reator ou zona. Devido à diferença entre monômeros, temperaturas, pressões, ou outras diferenças em condições de polimerização entre pelo menos dois dos reatores ou zonas conectados em série, segmentos de polímero de composições diferindo, tal como, em teor de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, régio-regularidade, ou

outra diferença química ou física, dentro da mesma molécula são formados em diferentes reatores ou zonas. O tamanho de cada segmento ou bloco é determinado por condições de reação de polímero contínuas, e preferivelmente em uma distribuição mais provável de tamanhos de polímero.

[172] Cada reator em série poderá ser operado sob condições de polimerização de alta pressão, em solução, em pasta, ou em fase gasosa. Em uma polimerização em múltiplas zonas, todas as zonas operam sob o mesmo tipo de polimerização, tal como em solução, pasta, ou fase gasosa, mas sob diferentes condições de pressão. Para um processo de polimerização em solução, é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes de catalisador em um diluente líquido no qual o polímero seja solúvel sob as condições de polimerização empregadas. Um tal processo utilizando uma sílica extremamente fina ou agente dispersante semelhante para produzir uma tal dispersão homogênea de catalisador onde normalmente ou o complexo metálico ou o cocatalisador seja apenas pobremente solúvel é divulgado na patente U.S. n° US-A- 5.783.512. Um processo de alta pressão é geralmente realizado em temperaturas de 100°C a 400°C e a pressões acima de 50 MPa (500 bar). Um processo em pasta tipicamente usa um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0°C até uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura na qual o polímero resultante se torne substancialmente solúvel no meio de polimerização inerte. Temperaturas preferidas para uma polimerização em pasta são de 30°C, preferivelmente de 60°C até 115°C, preferivelmente até 100°C. Pressões variam tipicamente de 100 kPa (atmosférica) a 3,4 MPa (500 psi).

[173] Em todos os processos acima, são preferivelmente

empregadas condições contínuas ou substancialmente contínuas. O uso de tais métodos de polimerização, especialmente processos de polimerização em solução, contínuos, permite o uso de temperaturas de reator elevadas, resultando em uma produção econômica dos presentes copolímeros em bloco com altos rendimentos e eficiências.

[174] O catalisador poderá ser preparado como uma composição homogênea pela adição do complexo ou múltiplos complexos metálico(s) exigido(s) a um solvente no qual a polimerização será conduzida ou em um diluente compatível com a mistura reagente final. O cocatalisador ou ativador desejado e, opcionalmente, o agente de translado, poderão ser combinados com a composição de catalisador quer antes, quer simultaneamente com, ou após a combinação do catalisador com os monômeros a serem polimerizados, e qualquer diluente de reação adicional.

[175] A todo o tempo, os ingredientes individuais bem como qualquer composição de catalisador ativo deverão ser protegidos de oxigênio, umidade e outros venenos de catalisador. Daí, os componentes do catalisador, agente de translado e catalisadores ativados deverão ser preparados e armazenados em uma atmosfera livre de oxigênio e umidade, preferivelmente sob um gás inerte, seco, tal como nitrogênio.

[176] Sem se limitar de nenhuma maneira a abrangência da invenção, um meio para realizar tal processo de polimerização é conforme segue. Em um ou mais tanques bem agitados ou reatores de laço operando sob condições de polimerização em solução, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente juntamente com qualquer solvente ou diluente em uma parte do reator. O reator contém uma fase líquida

relativamente homogênea composta substancialmente de monômeros juntamente com qualquer solvente ou diluente e polímero dissolvido. Solventes preferidos incluem hidrocarbonetos C_{4-10} ou misturas destes, especialmente alcanos, tais como hexano ou misturas de alcanos, bem como um ou mais dos monômeros empregados na polimerização. Exemplos de reatores de laço adequados e uma variedade de condições operativas adequadas para uso com os mesmos, incluindo o uso de reatores de laços múltiplos, operando em série, são encontrados nas patentes U.S. n^{os} 5.977.989 e 6.683.149, que são aqui incorporadas por referência.

[177] Catalisador juntamente com cocatalisador e opcionalmente agente de translado de cadeia são continuamente ou intermitentemente introduzidos na fase líquida do reator ou qualquer porção reciclada do mesmo em pelo menos um local. A temperatura e a pressão do reator poderão ser controladas ajustando a proporção de solvente/monômero, a taxa de adição do catalisador, bem como pelo uso de serpentinas, camisas, ou ambas, de resfriamento ou aquecimento. A taxa de polimerização é controlada pela taxa de adição de catalisador. O teor de um dado monômero no produto de polímero é influenciado pela proporção de monômeros no reator, que é controlada manipulando as respectivas taxas de alimentação destes componentes ao reator. O peso molecular do produto polímero é controlado, opcionalmente, controlando outras variáveis de polimerização tais como temperatura, concentração de monômero, ou pelo anteriormente mencionado agente de translado de cadeia, ou um agente de terminação de cadeia, tal como hidrogênio, conforme é bem conhecido na técnica. Conectado à descarga do reator, opcionalmente por

meio de um conduto ou outro meio de transferência, estará um segundo reator, de maneira tal que a mistura reagente preparada no primeiro reator seja descarregada no segundo reator sem substancialmente terminar o crescimento do polímero. Entre o primeiro e o segundo reatores, um diferencial em pelo menos uma condição de processo é estabelecida. Preferivelmente para uso na formação de um copolímero de dois ou mais monômeros, a diferença é a presença ou ausência de um ou mais comonômeros ou uma diferença em concentração de comonômero. Reatores adicionais, cada qual arranjado de uma maneira semelhante ao segundo reator na série, também poderão ser providos. À saída do último reator da série, o efluente é contatado com um agente matador de catalisador tal como água, vapor d'água ou um álcool ou com um agente de acoplamento.

[178] O produto de polímero resultante é recuperado extraíndo por flasheamento os componentes voláteis da mistura reagente, tal como monômeros residuais ou diluente a pressão reduzida e, caso necessário, conduzindo uma desvolatilização em um equipamento tal como uma extrusora desvolatilizadora. Em um processo contínuo, o tempo de residência médio do catalisador e polímero no reator é geralmente de 5 minutos a 8 horas, e preferivelmente de 10 minutos a 6 horas.

[179] Alternativamente, a polimerização acima poderá ser realizada em um reator de fluxo pistonado com um monômero, agente de translado, temperatura ou outro gradiente estabelecido entre diferentes zonas ou regiões do mesmo, opcionalmente acompanhado por adição separada de catalisadores e/ou agente de translado, e operando sob condições de polimerização adiabáticas ou não adiabáticas.

[180] Preferivelmente, o processo acima assume a forma de um processo em solução contínuo para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em dibloco ou tribloco, preferivelmente copolímeros em dibloco ou tribloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina ou cicloolefina C_{3-20} , e o mais especialmente etileno e uma α -olefina C_{4-20} , usando múltiplos catalisadores que sejam incapazes de interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente adequado para a polimerização de misturas de monômeros a altas conversões de monômero. Sob estas condições de polimerização, o translado do agente de translado de cadeia para o catalisador se torna vantajoso comparado ao crescimento de cadeia, e interpolímeros em bloco, especialmente copolímeros em dibloco ou tribloco lineares são formados com alta eficiência.

Características e Propriedades de Polímeros

[181] Os interpolímeros inventivos poderão ser diferenciados de copolímeros aleatórios, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco convencionais preparados via adição sequencial de monômero, catalisadores fluxionais, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em particular, comparativamente com um copolímero aleatório de mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros inventivos tem resistência térmica melhor (mais alta) conforme medida por ponto de fusão, menor deformação permanente por compressão, particularmente a temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência à fluência mais alta, formação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, e melhor

aceitação de óleos e cargas.

[182] Os interpolímeros inventivos também exibem uma relação única de cristalização e distribuição de ramificação. Isto é, os polímeros inventivos têm uma diferença relativamente grande entre a temperatura pico mais alta medida usando CRYSTAF e DSC como uma função do calor de fusão, especialmente em comparação com copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos seja devido à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia principal do polímero. Em particular, os interpolímeros inventivos poderão compreender blocos alternantes com teores de comonômero diferenciados (incluindo blocos de homopolímeros). Os interpolímeros inventivos também poderão compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco em blocos de polímeros de diferentes densidades ou teor de comonômero, que é uma distribuição do tipo de Schultz-Flory. Adicionalmente, os interpolímeros inventivos também têm um ponto de fusão de pico único e perfil de cristalização que é substancialmente independente da densidade, do módulo, e da morfologia do polímero.

[183] Os interpolímeros de etileno- α -olefina usados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e α -olefinas C_3 - C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros poderão adicionalmente compreender diolefinas C_4 - C_{18} e/ou alquenilbenzeno. Comonômeros

insaturados adequados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} , tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e assemelhados. 1-Buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, estirenos halo- e alquil-substituídos, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (p.ex., ciclopenteno, ciclohexeno e cicloocteno).

[184] Conquanto interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina também poderão ser usados. Olefinas, conforme usado aqui, refere-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturados com pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina poderá ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas adequadas são compostos alifáticos C_3 - C_{20} e aromáticos contendo insaturação vinílica, bem como compostos cíclicos, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitlopentadieno, e norborneno, incluindo, mas não limitados a, norborneno substituído nas posições 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . Também incluídas estão misturas de tais olefinas bem como misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

[185] Exemplos de monômeros de olefina incluem, mas não estão limitados às α -olefinas propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-

octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{40} , incluindo, mas não limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4 - C_{40} e assemelhados. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação destes. Apesar de qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila poder potencialmente ser usado em concretizações da invenção, motivos práticos tais como disponibilidade de monômero, custo, e a habilidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante poderá ser tornar problemático à medida que o peso molecular do monômero se torne demasiadamente alto.

[186] Os processos de polimerização descritos aqui são bem adequados para a produção de polímeros de olefina compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, e assemelhados. Em particular, interpolímeros compreendendo etileno e estireno poderão ser preparados de acordo seguindo os ensinamentos aqui. Opcionalmente, poderão ser preparados copolímeros compreendendo etileno, estireno, e alfa olefinas C_3 - C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4 - C_{20} , tendo propriedades melhoradas.

[187] Monômeros de dieno não conjugados adequados poderão ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, cadeia ramificada ou cíclica, tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados incluem, mas não

estão limitados a, dienos acrílicos de cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno; dienos acrílicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno; dienos alicíclicos de anel único, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno; e dienos de anéis múltiplos alicíclicos fusionados e anéis em ponte, tais como tetrahydroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5 dieno; alquilideno, cicloalquenil e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente usados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (ENB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e dicitlopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[188] Uma classe de polímeros desejável que poderá ser feita de acordo com as concretizações da invenção são polímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -Olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designados pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas adequadas incluem propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente

preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos como polímeros de EP ou EPDM. Dienos adequados para uso em preparar tais polímeros, especialmente polímeros tipo EPDM em multi-bloco, incluem dienos conjugados ou não conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

[189] Devido aos polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternantes contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhum) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total do dieno e da α -olefina poderá ser reduzida sem perda de subsequentes propriedades do polímero. Isto é, devido ao dieno e a α -olefina serem preferencialmente incorporados a um tipo de bloco do polímero ao invés de uniformemente ou aleatoriamente ao longo de todo o polímero, eles são eficientemente utilizados e subsequentemente a densidade de reticulação do polímero poderá ser mais bem controlada. Tais elastômeros reticuláveis e seus produtos curados apresentam propriedades vantajosas, incluindo carga de ruptura mais alta e melhor recuperação elástica.

[190] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ser funcionalizados por incorporação de pelo menos um grupo funcional à sua estrutura de polímero. Grupos funcionais exemplificativos poderão incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados e anidridos de ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais

etilenicamente insaturados, sais destes e ésteres destes. Tais grupos funcionais poderão ser enxertados em um copolímero de etileno/ α -olefina, ou poderão ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais em polietileno estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n^{os} 4.762.890, 4,927.888, e 4.950.541, as divulgações das quais sendo integralmente incorporadas aqui por referência. Um grupo funcional particularmente útil é anidrido maleico.

[191] A quantidade de grupo funcional presente no interpolímero funcional poderá variar. O grupo funcional poderá estar presente tipicamente em um interpolímero funcionalizado tipo copolímero em uma quantidade de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente cerca de 7 por cento em peso. O grupo funcional estará presente tipicamente em uma quantidade menor que cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente menor que cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente menor que cerca de 25 por cento em peso.

Mais sobre Índice de Bloco

[192] Copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação. Vide P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 848 (1955), que é aqui integralmente incorporado por referência:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P \quad (1)$$

[193] Na equação 1, a fração molar de monômeros

cristalizáveis, P , está relacionada com a temperatura de fusão, T_m , do copolímero e a temperatura de fusão do homopolímero cristalizável puro, T_m^0 . A equação é semelhante à relação para o logaritmo natural da fração molar de etileno como uma função da recíproca da temperatura de eluição por ATREF ($^{\circ}\text{K}$) para diversos copolímeros homogeneamente ramificados de etileno e olefinas.

[194] A relação da fração molar de etileno para a temperatura de eluição pico por ATREF e a temperatura de fusão por DSC para diversos copolímeros homogeneamente ramificados é análoga à equação de Flory. Semelhantemente, frações de TREF preparativo para quase todos os copolímeros aleatórios e misturas de copolímeros aleatórios caem nesta linha, exceto por pequenos efeitos de peso molecular.

[195] De acordo com Flory, caso P , a fração molar de etileno, for igual à probabilidade condicional de que uma unidade de etileno vá preceder ou seguir uma outra unidade de etileno, então o polímero é aleatório. Por outro lado, caso a probabilidade condicional de que 2 unidades de etileno ocorram sequencialmente seja maior que P , então o copolímero é um copolímero em bloco. O caso restante onde a probabilidade condicional seja menor que P produz copolímeros alternantes.

[196] A fração molar de etileno em copolímeros aleatórios primariamente determina uma distribuição específica de segmentos de etileno cujo comportamento de cristalização por sua vez é governado pela espessura de cristal de equilíbrio mínima a uma dada temperatura. Daí, as temperaturas de fusão do copolímero e de cristalização por TREF dos copolímeros em bloco inventivos estão relacionadas à amplitude do desvio da

relação aleatória na figura 2, e tal desvio é uma maneira útil de quantificar o quão "blocosa" uma fração de TREF é relativamente ao seu copolímero equivalente aleatório (ou fração de TREF equivalente aleatória). O termo "blocosa" refere-se à extensão até onde uma fração de polímero particular compreende blocos de monômeros ou comonômeros polimerizados. Existem dois equivalentes aleatórios, um correspondente a temperatura constante e um correspondente à fração molar de etileno. Eles formam os lados de um triângulo retângulo conforme mostrado na figura 2, que ilustra a definição do índice de bloco.

[197] Na figura 2, o ponto (T_X, P_X) representa uma fração de TREF preparativo, onde a temperatura de eluição ATREF, T_X , e a fração molar de etileno por NMR, P_X , são valores medidos. A fração molar de etileno de todo o polímero, P_{AB} , também é medida por NMR. A temperatura de eluição e a fração molar do "segmento duro", (T_A, P_A) , poderão ser estimadas ou então ajustadas àquelas do homopolímero de etileno para copolímeros de etileno. O valor T_{AB} corresponde à temperatura de eluição por ATREF equivalente do copolímero aleatório com base na P_{AB} medida. Para a temperatura de eluição por ATREF medida, T_X , a correspondente fração molar de etileno aleatório, P_{X0} , também poderá ser calculada. O quadrado do índice de bloco é definido como a razão da área do triângulo (P_X, T_X) e do triângulo (T_A, T_{AB}) . Uma vez que os triângulos direitos são semelhantes, a razão de áreas também é a razão quadrada das distâncias de (T_A, P_{AB}) e (T_X, P_X) para a linha aleatória. Adicionalmente, a similaridade entre os triângulos direitos significa que a razão de comprimentos de cada um dos correspondentes lados poderá ser usada ao invés das áreas.

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[198] Deverá ser notado que a distribuição de blocos mais perfeita corresponderia a um polímero todo com uma única fração eluindo no ponto (T_A, P_{AB}) , porque um tal polímero preservaria a distribuição do segmento de etileno no "segmento duro", porém ainda contendo todo o octeno disponível (presumivelmente em partidas que são quase idênticas àsquelas produzidas pelo catalisador de segmento mole). Na maioria dos casos, o "segmento mole" não cristalizará no ATREF (ou TREF preparativo).

Aplicações e Usos Finais

[199] Os interpolímeros em bloco separados em mesofase inventivos poderão ser usados em uma variedade de processos de fabricação de termoplásticos para produzir artigos úteis, incluindo objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como uma película em monocamada, ou pelo menos uma camada em uma película em multicamada preparada por processos de fundição, sopro, calandragem, ou revestimento por extrusão; artigos moldados, tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldagem; extrusões; fibras; e telas tecidas ou não tecidas. Os polímeros também poderão ser usados em películas orientadas feitas em um processo de bolha dupla ou râmola. Composições termoplásticas compreendendo os polímeros inventivos incluem misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, agentes de reticulantes, agentes de sopro, e plastificantes. De

particular utilidade são fibras multicomponente tais como fibras de núcleo/envoltório, tendo uma camada superficial externa, compreendendo, pelo menos em parte, um ou mais polímeros de acordo com concretizações da invenção. Os polímeros também poderão ser usados em artigos tais como brinquedos; bijuterias, tais como opalas sintéticas; e itens decorativos, tais como películas.

[200] Eles poderão adicionalmente ser usados para formar cristais fotônicos, materiais de gap de energia fotônico, ou películas de interferência ótica elastoméricos. Tais materiais compreendem mesodomínios separados por fase, periódicos, alternantes em índice de refração, com os domínios dimensionados de maneira a proverem um gap de energia fotônico no espectro visível com UV, tal como divulgado na patente U.S. n° 6.433.931, que é aqui incorporada por referência.

[201] Um material de gap de energia fotônico é um que proíba a propagação de radiação eletromagnética dentro de uma faixa de frequência (banda) especificada em certas direções. Isto é, materiais de gap de energia evitam que a luz se propague em determinadas direções com energias especificadas. Este fenômeno pode ser considerado como uma reflexão completa de radiação eletromagnética de uma frequência particular direcionada ao material em pelo menos uma direção devido ao arranjo de domínios separados do material, e índices de refração desses domínios. O arranjo estrutural e os índices de refração de domínios separados que constituem esses materiais formam gaps de energia fotônicos que inibem a propagação de luz centrada em torno de uma frequência particular. (Joannopoulos, et al., "Photonic Crystals,

Molding the Flow of Light", Princeton University Press, Princeton, N.J., 1995). Materiais de gap de energia fotônico unidimensionais incluem periodicidade estrutural e refrativa em uma direção, materiais de gap de energia bidimensionais incluem periodicidade em duas direções e materiais de gap de energia tridimensionais incluem periodicidade em três direções.

[202] As propriedades de reflectância e transmitância de um cristal fotônico ou película de interferência ótica são caracterizadas pela espessura ótica dos domínios ou regiões. A espessura ótica é definida como o produto da espessura efetiva vezes seu índice de refração. Películas poderão ser projetadas para refletir comprimentos de onda de luz no infravermelho, visível, ou ultravioleta dependendo da espessura ótica dos domínios.

[203] Materiais úteis para aplicações fotônicas contêm blocos ou segmentos caracterizados por diferenças no índice de refração do material compreendendo os segmentos ou blocos. Escolhas adequadas poderão ser feitas de maneira tal a produzir sob medida o perfil de índice de refração dos domínios adjacentes de maneira a seletivamente concentrar ou difundir a intensidade do campo ótico produzido pela estrutura. Isto poderá ser realizado produzindo sob medida a composição dos blocos. O contraste de índices de refração poderá ser adicionalmente intensificado misturando componentes que tenham uma afinidade preferencial por um tipo de domínio. Uma abordagem é empregar aditivos em nanopartículas de alto índice, tal como partículas de CdSe, que são revestidas com uma camada tensoativa e seletivamente incorporadas a um dos domínios. Preferivelmente, os materiais

têm diferentes índices de refração dos segmentos ou blocos de 0,01, mais preferivelmente 0,02, mais preferivelmente 0,03 ou maiores.

[204] A periodicidade em arranjo estrutural poderá ser obtida criando domínios separados de tamanhos semelhantes ao comprimento de onda (em um material compreendendo o domínio em oposição a em um vácuo (espaço livre)) de radiação eletromagnética desejavelmente efetuado ou bloqueado pela estrutura, preferivelmente domínios de tamanho não maior que o comprimento de onda de interesse. As razões de índices de refração entre domínios adjacentes deverão ser suficientemente altas para estabelecer um gap de energia no material. O gap de energia poderá ser discutido com referência à razão de índices de refração (n_1/n_2), onde n_1 é o índice de refração efetivo de um primeiro domínio e n_2 é o índice de refração efetivo de um segundo domínio. Em geral, quanto maior a razão de índices de refração (contraste refrativo), maior o gap de energia e, na presente invenção, o gap de energia é produzido sob medida para ficar acima do limiar e se estende em uma dimensão em sistemas unidimensionais, em duas dimensões em sistemas bidimensionais, e em três dimensões em sistemas tridimensionais. Escolhas adequadas poderão ser feitas de maneira a produzir sob medida o perfil de índice de refração dos domínios adjacentes de maneira a seletivamente concentrar ou difundir a intensidade de campo ótico produzido pela estrutura. Isto poderá ser conseguido na presente invenção produzindo sob medida a composição dos blocos duros e moles. O contraste de índice de refração poderá ser adicionalmente intensificado misturando componentes que tenham uma afinidade

preferencial por um tipo de domínio. Uma abordagem é empregar aditivos em nanopartículas de alto índice, tais como partículas de CdSe, que são revestidas com uma camada tensoativa e seletivamente incorporadas a um dos domínios. Preferivelmente, domínios ou segmentos adjacentes dessemelhantes diferirão em índice de refração de maneira tal que a razão de índice de refração de um para o outro seja maior que 1, preferivelmente pelo menos cerca de 1,01, e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 1,02 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda situado dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 10 μm . Em algumas concretizações, a razão de índice de refração é de 1,00 a 1,10, preferivelmente de 1,01 a 1,06 e mais preferivelmente de 1,02 a 1,05 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda situado dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 10 μm . De acordo com outro conjunto de concretizações, essas razões de índices de refração existem para um conjunto contínuo de comprimentos de onda situado dentro de uma faixa de comprimentos de onda 300 nm a 700 nm, e de acordo com outro conjunto de concretizações, a razão de índice de refração é de pelo menos 1,0 ou é de 1,00 a 1,10, preferivelmente de 1,01 a 1,06, e mais preferivelmente de 1,02 a 1,05 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda situado dentro de uma faixa de comprimentos de onda de 400 nm a 50 μm . Essas estruturas dielétricas, exibindo um gap de energia na sua relação de dispersão, não poderão suportar ondas eletromagnéticas de certas frequências, portanto aquelas ondas são inibidas de se propagar através do material.

[205] A estrutura polimérica deverá ser feita de um

material que, em um estado desordenado (não ordenado com a estrutura periódica necessária para propriedades de gap de energia fotônico) seja pelo menos parcialmente transparente à radiação eletromagnética de interesse. Quando um material for pelo menos parcialmente transparente à radiação eletromagnética de interesse, defeitos na estrutura de domínio ordenada do gap de energia fotônico define trajetos através dos quais a radiação eletromagnética poderá passar uma vez que os critérios para bloquear a radiação são destruídos.

[206] Em certas composições, um ou mais dos blocos ou segmentos é(são) cristalino(s) ou semicristalino(s). Esta cristalinidade é uma característica distintiva dos interpolímeros inventivos comparativamente com materiais da técnica anterior que foram usados como materiais fotônicos. Esta cristalinidade provê um mecanismo pelo qual o comportamento fotônico pode ser reversivelmente ligado ou desligado, particularmente quando um bloco ou segmento for cristalino e o outro tipo de bloco for amorfo. Por exemplo, o índice de refração de polietileno semicristalino fundido é igual àquele de um interpolímero de etileno/1-octeno amorfo. Tais materiais podem ser aquecidos até acima da sua temperatura de fusão, onde eles perdem o contraste de índice de refração necessário para exibir características de um cristal fotônico. Entretanto, quando resfriado, o material semicristalino cristaliza e restaura o contraste de índice de refração e propriedades fotônicas resultantes.

[207] O tamanho dos domínios também é um outro parâmetro importante afetando as propriedades fotônicas do material. O tamanho de domínio poderá ser variado selecionando os pesos

moleculares e composições relativos dos diversos blocos. Adicionalmente, um diluente (solvente, homopolímero compatíveis, etc.) poderá ser usado para seletivamente intumescer um tipo individual de domínio.

[208] Em algumas concretizações, a ordem de faixa longa e orientação di domínio poderão ser afetados pela técnica de processamento. Uma tal técnica de processamento envolve tratar uma película fundida centrifugada homogeneamente misturada trazendo-a para acima da mais alta temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura de fusão T_m dos componentes durante um tempo suficiente para produzir a desejada morfologia de separação de fases ordenadas. A morfologia resultante poderá ser cilíndrica, ou em haste, esférica, cúbica bicontínua, lamelar ou diferente. A película poderá ser levada para acima da T_g ou T_m dos componentes por aquecimento ou, por exemplo, pelo uso de um solvente que abaixe a temperatura de transição vítrea dos componentes para abaixo da temperatura ambiente do ambiente operacional. Antes de tratar, o copolímero estará em uma fase única termodinamicamente instável que, quando levada para acima da T ou T_m dos componentes se separará nos mesodomínios. Em certos casos, a separação de fases em copolímeros em bloco AB produzirá lamelas empilhadas consistindo de placas ou camadas A e B alternantes com diferentes índices de refração. Adicionalmente, se tais copolímeros foram fundidos em rolo a partir de solução, então poderão ser formados mesodomínios globalmente orientados. Outros métodos conhecidos de películas lamelares globalmente orientadas são o uso ordenamento superficialmente induzido, mecânico, tal como por cisalhamento, orientação biaxial, e alinhamento por campo

magnético ou campo elétrico.

[209] Outras concretizações da invenção não requererão fundição por centrifugação ou rolo para alcançar a desejada estrutura ordenada. Por exemplo, moldagem por compressão dos polímeros inventivos poderá prover uma película que exiba propriedades fotônicas, provendo assim uma tremenda vantagem em termos de custos de processamento. Outras técnicas de processamento de fundido típicas, tais como de moldagem por injeção, processamento de película soprada ou fundida, formação de fibras por estiramento ou sopro, calandragem e outras técnicas de processamento de fundido de polímero, poderão ser usadas para alcançar efeitos semelhantes.

[210] Alguns exemplos de películas exibem iridescência e mudanças de cores à medida que o ângulo de incidência da luz na película é mudado.

[211] Os interpolímeros em bloco inventivos também poderão ser fabricados de maneira a formarem películas mecanocrômicas. Uma película mecanocrômica é um material que responde à deformação mudando de cor. Nestes materiais, o comprimento de onda refletivo muda reversivelmente com a deformação aplicada devido à mudança na espessura ótica. À medida que a película é estirada, a mudança na espessura das camadas vai mudando a cor. Nesses materiais, o comprimento de onda refletido muda reversivelmente com a deformação aplicada devido à mudança na espessura ótica. À medida que a película é estirada, a mudança na espessura das camadas causa que a película reflita diferentes comprimentos de onda de luz. À medida que a película é relaxada, as camadas retornam à sua espessura original e refletem seus comprimentos de onda originais. Em alguns casos, a refletividade poderá ser

produzida sob medida desde visível através de regimes de infravermelho com deformação aplicada.

[212] Os interpolímeros em bloco inventivos também poderão ser usados para formar corpos refletivos poliméricos para luz infravermelha, visível, ou ultravioleta, conforme descrito na patente U.S. nº 3.711.176, que é aqui incorporada por referência. A patente descreve materiais que são formados por extrusão de materiais poliméricos múltiplos para criar estruturas estratificadas com camadas na escala de 50-1000 nm. Os interpolímeros inventivos são vantajosos relativamente a esses materiais pelo fato de não requererem as caras e tediosas técnicas de processamento, a saber, extrusão de microcamadas, para formar corpos refletivos.

[213] As películas de interferência ótica dos interpolímeros em bloco inventivos também poderão ser úteis em uma variedade de aplicações óticas tais como em lentes de Fresnel, canos leves, difusores, polarizadores, espelhos térmicos, grelhas de difração, fibras de banda passante, chaves óticas, filtros óticos, fibras de gap de energia, guias de ondas óticas, refletores onidirecionais, filtros intensificadores de brilho, e assemelhados.

[214] As películas de interferência ótica elastoméricas transparentes da presente invenção têm um número de usos. Tais materiais poderão ser usados em películas para janelas, aplicações em iluminação, sensores de pressão, filtros de privacidade, proteção dos olhos, displays coloridos, fitas protetoras de UV, películas para viveiros para plantas, embalagens, brinquedos, e itens de novidades, decorações, e aplicações de segurança. Por exemplo, as películas poderão ser usadas para embalagens que exibam padrões de cor

mutáveis. A embalagem de itens de formato irregular causará que se estire de uma variedade de maneiras e exiba padrões de cor únicos. Brinquedos ou itens de novidade que mudem de cor quando estirados, tal como balões ou padrões gravados também são possíveis. Sinais ou anúncios pulsantes poderão ser fabricados nos quais o estiramento seletivo de porções da película por um mecanismo de inflação/deflação cause um efeito de mudança de cor pulsante.

[215] As películas de interferência ótica da presente invenção também poderão encontrar uso então painéis solares que reflitam luz infravermelha. Em películas com espessura variável dos domínios, a película poderá ser feita de maneira a refletir uma ampla amplitude de banda de luz. Devido à elasticidade das películas, as características de reflexão de infravermelho da película poderão ser modificadas estirando-se as películas. Portanto, dependendo das características desejadas, a película poderá ser feita de maneira a refletir infravermelho durante certos tempos do dia, e então ser estirada de maneira a aparecer transparente à luz visível. Mesmo quando estirada, a película poderá continuar a refletir comprimentos de onda de ultravioleta.

[216] As películas elastoméricas da presente invenção poderão também ser usadas como filtros de luz ajustáveis em fotografia estirando a película para causar que reflita diferentes comprimentos de onda de luz. As películas da presente invenção também poderão encontrar uso na agricultura. Conforme é conhecido que o crescimento de plantas é influenciado pelo comprimento da luz recebida pela planta, uma película de estufa de plantas poderá ser formada de maneira a transmitir comprimentos de onda variados de luz

desejada. Ademais, caso a transmissão de um comprimento de onda de luz específico seja desejado à medida que o ângulo de incidência de luz muda durante o dia, a película poderá ser ajustada estirando-a ou relaxando-a de maneira a manter um comprimento de onda transmitido constante.

[217] As películas da presente invenção também poderão ser usadas como sensores de pressão para detectar mudanças de pressão e exibir uma mudança de cor em resposta. Por exemplo, a película da presente invenção poderá ser fabricada em um diafragma ou fixada a uma outra superfície borrachosa de maneira tal como um pneu para atuar como um sensor de pressão ou inflação. Portanto, um sensor de película elastomérica poderá ser provido que, por exemplo, reflita vermelho quando uma condição sub-inflada for encontrada, verde quando for uma pressão correta, e azul quando for uma condição sobre-inflada.

[218] Películas elastoméricas da presente invenção também poderão encontrar uso como calibres de deformação ou revestimentos de tensão. Uma película da presente invenção poderá ser laminada à superfície de uma estrutura, e então ser exposta a uma carga. A deformação da superfície poderá então ser medida precisamente usando um espectrofotômetro que meça a mudança no comprimento de onda da luz refletida da película. Áreas superficiais extremamente amplas poderão se cobertas com a película da presente invenção.

[219] Películas elastoméricas da presente invenção também são úteis em displays coloridos, conforme descrito na patente U.S. n° 7.138.173, que é aqui integralmente incorporada por referência. Tais displays são frequentemente usados como um meio para exibir informações de uma maneira atraente visual,

ou para chamar a atenção para um artigo específico no display ou para venda. Esses displays são frequentemente usados em anúncios (p.ex., cartazes exteriores e placas de rua), em quiosques, e em uma ampla variedade de materiais de embalagem. É particularmente vantajoso se um display puder ser feito de maneira a mudar de cor como uma função do ângulo de visão. Tais displays, conhecidos como "displays deslocadores de cor", são observáveis mesmo quando vistos perifericamente, e servem para direcionar a atenção do observador para o objeto do display.

[220] Displays de fundo iluminado tendo uma variedade de arranjos óticos poderão ser feitos usando a película da presente invenção. O dispositivo efetivo não necessita obrigatoriamente ser um display, mas poderia ser uma luminária ou uma fonte de luz que use uma combinação de propriedades de película espectro-angulares e de emissão de comprimento de onda de uma lâmpada para criar um desejado padrão de distribuição de luz. Esta reciclagem, acoplada com a alta refletividade das películas, produz uma exibição de cores muito mais viva que aquela vista com displays convencionais.

[221] As películas da presente invenção poderão ser usadas em conjunto com uma fonte de luz distribuída ou diversas fontes pontuais, tais como luzes de fundo convencionais conforme são agora usadas para placas de anúncios ou luzes de fundo de computadores. Uma película refletiva plana, uniformemente colorida por interferência ótica, que cubra a face aberta de uma luz de fundo mudará de cor à medida que o observador passe pela placa. Letras opacas ou translúcidas de uma cor de corante ou pigmento selecionada

poderão ser aplicadas a uma película de cobertura refletiva por técnicas de laser ou impressão por tela. Alternativamente, letras refletivas de interferência compostas de uma película colorida diferente da película de cobertura também poderão ser aplicadas sobre recortes feitos na película de cobertura, com as letras exibindo a mudança de cor oposta à película de cobertura, por exemplo, a película de cobertura exibe uma mudança de verde para magenta com ângulo, enquanto que as letras exibem uma mudança de magenta para verde segundo os mesmos ângulos. Muitas outras combinações também são possíveis.

[222] As mudanças de cor na película de cobertura também poderão ser usadas para "revelar" letras, mensagens, ou até objetos que não sejam visíveis através da película com grandes ângulos de incidência, mas se tornam altamente visíveis quando vistos por incidência normal, ou vice-versa. Este efeito de "revelar" poderá ser conseguido usando luzes emittentes de cores específicas na luz de fundo, ou por letras ou objetos coloridos com corantes sob uma película de cobertura refletiva.

[223] O brilho do display poderá ser intensificado forrando o interior da cavidade da luz de fundo com uma película de interferência altamente refletiva com uma película refletiva que preferencialmente reflita apenas certas cores. O brilho da cor escolhida poderá sofrer neste caso por causa da sua transmissão segundo certos ângulos através do forro. Caso isto seja indesejável, o desejado equilíbrio de cores poderá ser efetuado revestindo uma película de forro de banda larga com um corante da cor e absorbância adequadas.

[224] A película colorida refletiva também poderá ser usada em combinação com películas coloridas por tingimento ou pigmentação com esta do lado do observador para alcançar o desejado controle de cor, tal como, p.ex., eliminando um deslocamento de cor nas letras enquanto que produzindo um deslocamento de cor no fundo.

[225] O cartaz com iluminação de fundo não necessita ser planar, e a película colorida poderia ser aplicada a mais que uma face do cartaz, tal como um cubo iluminado, ou um display de anúncio de duas faces.

[226] As películas da presente invenção também poderão ser usadas para criar uma variedade de displays de fundos não iluminados. Nesses displays, pelo menos uma polarização de luz de uma fonte de luz externa, que poderá ser luz solar, iluminação ambiente, ou uma fonte de luz dedicada, é feita passar através da película de interferência duas vezes antes do espectro transmissão ser visto pelo observador. Na maioria das aplicações, isto é alcançado usando a película de interferência em combinação com uma superfície refletiva ou polarizante. Uma tal superfície poderá ser, por exemplo, um espelho convencional do tipo formado pela deposição de metais, um substrato de metal polido ou dielétrico, ou um espelho polimérico ou película polarizante.

[227] Conquanto as películas de interferência da presente invenção possam ser usadas vantajosamente em combinação com superfícies especularmente refletivas ou difusamente refletivas, um substrato difusamente refletivo é preferido. Um tal substrato causa que as cores transmitidas pela película (e subsequentemente refletidas pelo substrato) sejam direcionadas para fora do plano de incidência, ou a um ângulo

de reflexão diferente no plano de incidência, que a luz colorida que é especularmente refletida pela película permitindo assim que o observador discrimine entre as cores transmitidas e refletidas. Superfícies brancas difusas, tais como um material de papel cartão ou superfícies tratadas com uma tinta branca difusamente refletiva, são especialmente vantajosos pelo fato de criarem um display que muda de cor com o ângulo.

[228] Em outras concretizações, a superfície difusa, ou porções desta, poderão ser coloridas. Por exemplo, uma superfície difusa contendo caracteres de tinta poderá se laminada com uma película de interferência que tenha pelo menos uma pilha ótica sintonizada para refletir luz sobre a mesma região do espectro sobre a qual a tinta absorve. Os caracteres no artigo resultante serão então invisíveis a certos ângulos de visão, mas claramente visíveis a outros ângulos (uma técnica semelhante poderá ser usada para displays de fundo iluminado combinando a banda refletiva da película de interferência com a banda de absorção da tinta). Em ainda outras concretizações, a própria película de interferência poderá ser impressa sobre uma tinta branca ou colorida difusa, que poderá ser opaca ou translúcida. Translúcido é definido neste contexto como significando substancialmente transmissivo com um substancial efeito difuso. Alternativamente, a película de interferência poderá ser laminada sobre uma superfície branca ou colorida, que por sua vez também poderá ser impressa.

[229] Em ainda outras concretizações, as películas da invenção poderão ser usadas em combinação com um substrato que absorva os comprimentos de onda transmitidos pela

película, permitindo assim que a cor do display seja controlada apenas pelo espectro de refletividade da película. Um tal efeito é observado, por exemplo, quando uma película de espelho colorida da presente invenção, que transmita certos comprimentos de onda na região visível do espectro e reflita outros comprimentos de onda na região visível, é usada em combinação com um substrato preto.

[230] As películas e dispositivos óticos da presente invenção são adequados para uso em fenestranças, tais como clarabóias ou janelas de privacidade. Em tais aplicações, as películas óticas da presente invenção poderão ser usadas em conjunto com, ou como componentes de, materiais vítreos convencionais, tais como plástico ou vidro. Materiais vítreos preparados desta maneira poderão ser feitos para serem de polarização específica, de maneira tal que a fenestrança seja essencialmente transparente a uma primeira luz de polarização, mas substancialmente reflita uma segunda polarização de luz, eliminando assim ou reduzindo o excesso de brilho. As propriedades físicas das películas óticas também poderão ser modificadas conforme ensinado aqui de maneira tal que os materiais vítreos reflitam luz de uma ou ambas as polarizações dentro de uma certa região do espectro (p.ex., a região de UV), enquanto que transmitindo luz de uma ou ambas as polarizações em uma outra região (p.ex., a região visível). Isto é particularmente importante em aplicações em viveiros para plantas, onde a reflexão e a transmissão de comprimentos de onda específicos poderão ser usadas para controlar o crescimento de plantas, florações, e outros processos biológicos.

[231] As películas óticas da presente invenção também

poderão ser usadas para prover fenestrações decorativas que transmitam luz de comprimentos de onda específicos. Tais fenestrações poderão ser usadas, por exemplo, para conferir uma cor ou cores específica(s) a um cômodo (p.ex., azul ou dourado), ou poderão ser usadas para acentuar sua decoração, tal como através do uso de painéis de iluminação por comprimentos de onda específicos.

[232] As películas óticas da presente invenção também poderão ser incorporadas a materiais vítreos de diversas maneiras conforme é conhecido na técnica, tal como por revestimento ou extrusão. Portanto, em uma concretização, as películas óticas são aderidas a toda, ou a uma porção, da superfície externa de um material vítreo, por exemplo, por laminação com o uso de um adesivo ótico. Em uma outra concretização, as películas ótica da presente invenção são ensanduichadas entre duas chapas de vidro ou plástico, e o compósito resultante é incorporado a uma fenestração. Evidentemente que poderão ser dados quaisquer revestimentos ou camadas (p.ex., camadas absorventes de UV, camadas anti-embaçamento, ou camadas anti-refletivas) adicionais à película ótica para torná-la mais adequada para uma aplicação específica à qual seja destinada.

[233] Um uso particularmente vantajoso das películas coloridas da presente invenção em fenestrações é a sua aplicação a janelas expostas ao sol, onde a colorização seja observada de dia vs. a noite. Durante o dia, a cor de uma tal janela é ditada primariamente pelas propriedades de transmissão da película diante do sol. Entretanto, à noite, muito pouca luz é vista em transmissão através das películas, e a cor das películas é então determinada pela refletividade

da película em direção às fontes de luz usadas para iluminar o cômodo. Para fontes de luz que estimulem a luz do dia, o resultado é a cor complementar da aparência da película durante o dia.

[234] As películas da presente invenção poderão ser usadas em diversas instalações de iluminação, incluindo os displays iluminados de fundo e de frente descritos acima. Dependendo da aplicação desejada, a película poderá ser uniformemente colorida ou de aparência iridescente, e a seletividade espectral poderá ser alterada para transmitir ou refletir luz de apenas uma polarização para aplicações de iluminação polarizada tais como luzes funcionais de escritório conforme polarizadas ou displays polarizados incorporando reciclagem de luz para aumentar o brilho, ou uma película poderá ser feita para transmitir ou refletir ambas as polarizações de luz quando usadas em aplicações onde espelhos ou filtros coloridos forem desejáveis.

[235] No caso mais simples, a película da presente invenção é usada como um filtro em uma instalação de luz iluminada de fundo. Uma instalação típica contém um alojamento com uma fonte de luz e poderá incluir um elemento refletivo difuso ou especular atrás da fonte de luz ou cobrindo pelo menos algumas das superfícies interiores da cavidade ótica. A saída da instalação de luz tipicamente contém um filtro ou elemento difusor que escurece a fonte de luz da vista direta. Dependendo da aplicação particular à qual a instalação de luz está direcionada, a fonte de luz poderá ser uma lâmpada fluorescente, uma lâmpada incandescente, uma fonte de luz de estado sólido ou eletroluminescente (EL), uma lâmpada de haleto metálico, ou

mesmo iluminação solar, a última sendo transmitida à cavidade ótica por propagação por espaço livre, um sistema de lentes, um tubo de luz, um guia de luz preservativo de polarização, ou por qualquer outro meio conforme conhecido na técnica. A fonte poderá ser difusa ou especular, e poderá incluir uma superfície despolarizante, randomizante usada em combinação com uma fonte de luz pontual. Os elementos da instalação de luz poderão ser arranjados segundo diversas configurações e poderão ser posicionados dentro de um alojamento conforme ditado por considerações estéticas e/ou funcionais. Tais instalações são comuns em iluminações arquitetônicas, iluminações de palcos, iluminações exteriores, displays e cartazes iluminados de fundo, e painéis automotivos. A película da presente invenção provê a vantagem de que a aparência da saída da instalação de luz muda com o ângulo.

[236] As películas deslocadoras de cor da presente invenção são particularmente vantajosas quando usadas em iluminação direcional. Lâmpadas de alta eficiência, tais como lâmpadas de vapor de sódio comumente usadas em aplicações de iluminação de logradouros ou terrenos, tipicamente apresentam emissões espectrais segundo apenas um comprimento de onda majoritário. Quando uma tal fonte que emite ao longo de uma banda estreita é combinada com a película da presente invenção, pode ser alcançado um alto controle direcional da luz emitida. Por exemplo, quando a película inventiva for feita com banda passante estreita que coincida com o pico de emissão da lâmpada, então a emissão da lâmpada poderá passar através da película apenas por ângulos próximos do ângulo de design; por outros ângulos, a luz emitida da fonte é retornada à lâmpada, ou ao alojamento da lâmpada. Fontes de

luz alinhada ("spikey light") monocromática e policromática incluem lâmpadas de sódio de baixa pressão, lâmpadas de mercúrio, lâmpadas fluorescentes, e lâmpadas fluorescentes catódicas frias. Adicionalmente, a película refletiva não precisa necessariamente ser de um tipo de passagem estreita, com fontes monocromáticas, poderá ser necessário apenas bloquear ou passar a emissão de comprimento de onda único a um ângulo de incidência específico. Isto significa que uma película refletiva tendo, por exemplo, um espectro de reflexão de onda quadrado que ligue e desligue em um comprimento de onda próximo daquele da emissão da lâmpada também poderá ser usada. Algumas geometrias específicas nas quais a fonte de luz e a película da presente invenção poderão ser combinadas incluem, mas não estão limitadas a, os seguintes:

(a) Um bulbo cilíndrico, tal como um tubo fluorescente, é envolto com uma película projetada para transmissão de incidência normal da radiação pico emitida do bulbo, i.é, a película é projetada com uma banda passante orientada como o comprimento de onda da emissão da lâmpada. Nesta geometria, a luz do comprimento de onda pico é emitida principalmente na direção radial do eixo geométrico longo do bulbo.

(b) Uma geometria de bulbo arbitrária em uma lâmpada refletiva poderá ser feita para irradiar em uma direção normal ao plano da abertura do alojamento cobrindo a abertura com uma película selecionada para transmitir na radiação emitida pico do bulbo. A abertura poderá ser dirigida para baixo ou em uma outra direção, e a luz poderá ser visível por ângulos em uma direção normal ao plano da abertura mas não por ângulos de incidência substancialmente afastados do

normal.

(c) Alternativamente, a combinação descrita em (b) poderá usar uma película que seja projetada para transmitir a emissão da lâmpada por um ou mais ângulos afastados do ângulo normal provendo uma ou mais bandas passantes apropriadas, medidas em incidência normal, em comprimentos de onda maiores o comprimento de onda de emissão da lâmpada. Desta maneira, a emissão da lâmpada é transmitida a ângulos onde o deslocamento de azul da banda passante é suficiente para alinhar o pico de emissão com a banda passante.

(d) Combinar a película de distribuição angular descrita em (c) com a geometria descrita em (a) dará um bulbo cilíndrico no qual se poderá ter o controle direcional da luz emitida em um plano paralelo ao eixo geométrico longo do bulbo.

(e) uma fonte de luz alinhada policromática, por exemplo, uma tendo alinhamentos de emissão em três diferentes comprimentos de onda, poderá ser combinada com uma película inventiva tendo apenas uma banda passante, e tal que a película transmita em apenas uma das três linhas de cor a um dado ângulo de incidência e cada pico de emissão é transmitido a um diferente ângulo. Uma tal película poderá ser feita usando múltiplos grupos de camadas, cada uma das quais refletindo a diferentes regiões de comprimento de onda, ou ela poderá ser feita usando um grupo de camadas e seus harmônicos de ordem superior. A largura da região de amplitude de banda de primeira ordem e, conseqüentemente, a largura das amplitudes de banda harmônica, poderão ser controladas para dar as desejadas aberturas de transmissão entre as bandas de primeira ordem e harmônicas. A combinação desta película com a fonte de luz alinhada policromática

aparentaria partir a luz de uma fonte de luz aparentemente "branca" para suas cores separadas.

[237] Uma vez que a taxa de deslocamento espectral com ângulo é pequena próximo da incidência normal, o controle angular da luz é menos eficaz na incidência normal que comparativamente com grandes ângulos de incidência na película inventiva. Por exemplo, dependendo da largura da emissão das linhas da lâmpada, e da amplitude de banda da banda passante, o controle angular mínimo poderá tão pequeno quanto ± 10 graus em torno do normal, ou tão grande quanto ± 20 graus ou ± 30 graus. Evidentemente que, para lâmpadas emitindo em linha única, não existe limite de controle de ângulo máximo. Poderá ser desejável, tanto por motivos estéticos quanto de conservação de energia, limitar a distribuição angular a ângulos menores que o espaço disponível da lâmpada, que é tipicamente de ± 90 graus em um ou ambos os planos horizontal e vertical. Por exemplo, dependendo dos requisitos do cliente, pode-se querer reduzir a faixa angular para ± 45 , ± 60 , ou apenas ± 75 graus. A altos ângulos de incidência, tais como 45 graus ou 60 graus para o normal da película, o controle angular é muito mais eficaz. Em outras palavras, a esses ângulos, a banda passante se desloca para o azul a taxa mais alta de nm/grau que na incidência normal. Portanto, nesses ângulos, o controle angular de um pico de emissão estreito poderá ser mantido entre alguns graus, tal como ± 5 graus, ou para bandas passantes muito estreitas e linhas de emissão estreitas, tão pequeno quanto ± 2 graus.

[238] As películas da presente invenção também poderão ser conformadas de uma maneira pré-projetada de maneira a

controlar a saída angular da lâmpada no desejado padrão. Por exemplo, toda ou parte da película colocada próxima da fonte de luz poderá ser conformada segundo formas de onda corrugadas ou triangulares, de maneira tal que o eixo geométrico da forma de onda seja ou paralelo ou perpendicular ao eixo geométrico do tubo da lâmpada. O controle direcional de diferentes ângulos em planos ortogonais é possível com tais configurações.

[239] Conquanto a combinação de uma fonte de banda estreita e uma película inventiva funciona bem para controlar o ângulo no qual a luz é emitida ou detectada, existe apenas um número limitado de fontes com espectros de emissão estreitos e, daí, opções limitadas de cor estão disponíveis. Alternativamente, uma fonte de banda larga poderá ser feita atuar como uma fonte de banda estreita para alcançar controle direcional semelhante da luz emitida. Uma fonte de banda larga poderá ser coberta por uma película seletiva de cor que transmita em certas regiões de comprimento de onda de banda estreita, e aquela fonte modificada poderá então ser usada em combinação com uma segunda película tendo o mesmo espectro de transmissão de maneira tal que a luz emitida pela combinação de fonte/película seletiva de cor possa novamente passar através da película apenas no ângulo projetado. Este arranjo funcionará para mais que uma cor, tal como com um sistema de três cores vermelho-verde-azul. Com a seleção adequada das películas, as cores emitidas serão transmitidas no ângulo desejado. Em outros ângulos, os comprimentos de onda emitidos não se ajustarão a toda e qualquer banda passante, e a fonte de luz aparecerá escura ou de uma cor diferente. Uma vez que as películas deslocadoras de cor podem ser adaptadas para

transmitir ao longo de uma ampla faixa de comprimentos de onda, pode-se obter virtualmente qualquer cor e controlar a direção angular da qual a luz emitida é observada.

[240] Fontes de luz dependentes de direção têm utilidade em muitas aplicações. Por exemplo, as fontes de luz da presente invenção poderão ser usadas para iluminar painéis de instrumentos de automóveis de maneira tal que o motorista, que esteja vendo os instrumentos a um ângulo normal, possa ver a luz transmitida, mas a luz não seria refletida do pára-brisa ou vista por um passageiro porque elas estariam angularmente deslocadas dos instrumentos. Semelhantemente, cartazes ou alvos iluminados poderão ser construídos usando as fontes de luz dependentes de direção da presente invenção de maneira tal que eles possam ser percebidos apenas de certos ângulos, por exemplo, normalmente ao cartaz ou alvo, mas não de outros ângulos. Alternativamente, a película poderá ser projetada de maneira tal que uma luz de uma cor seja transmitida por um ângulo, mas uma cor diferente seja detectada por outro ângulo. Isto seria útil, por exemplo, em direcionar a aproximação e o ponto de parada para veículos, tal como para um lava-rápido ou um posto de verificação de emissão. A combinação da película inventiva e a fonte de luz poderá ser selecionada de maneira tal que, à medida que um veículo se aproximasse de um cartaz iluminado e o motorista estivesse vendo a película por ângulos não normais ao sinal, apenas a luz verde seria visível, mas a luz transmitida percebida se deslocaria para o vermelho a um ângulo no qual o veículo deveria parar, por exemplo, normal ao sinal. A combinação da película inventiva e a fonte de banda estreita também é útil como um dispositivo de segurança, onde a

película é usada como um laminado de segurança, e uma fonte de luz envolta com a mesma película sendo usada como um dispositivo de verificação simples. Outros exemplos da fonte de luz dependente de direção da presente invenção são descritos em mais detalhe nos seguintes exemplos.

[241] Películas espectralmente seletivas e outros corpos óticos poderão ser feitos de acordo com os ensinamentos da presente invenção que são idealmente adequados para aplicações tais como na horticultura. Uma preocupação primária para o crescimento de plantas em ambientes de viveiros e aplicações agrícolas é aquela de níveis e comprimentos de onda adequados da luz apropriada para o crescimento de plantas. Uma iluminação ineficiente ou irregular poderá resultar em um crescimento irregular ou um subdesenvolvimento das plantas. Altos níveis que sejam demasiadamente altos poderão aquecer excessivamente o solo e danificar as plantas. Gerenciar o calor gerado pela luz solar ambiente é um problema corriqueiro, especialmente em climas austrais.

[242] As películas de cores espectralmente seletivas e corpos óticos da presente invenção poderão ser usados em muitas aplicações horticólicas onde seja desejado filtrar ou transmitir comprimentos específicos de luz que sejam ótimos para controlar o crescimento de plantas. Por exemplo, uma película poderá ser otimizada para filtrar o calor produzindo infravermelho e comprimentos de onda solares visíveis não eficientes de maneira a liberar os comprimentos de onda mais eficientes usados na fotossíntese para acelerar o crescimento de plantas e gerenciar o solo e temperaturas ambiente.

[243] É conhecido que plantas respondem a diferentes comprimentos de onda durante diferentes partes do seu ciclo de crescimento, conforme mostrado na figura 35. Ao longo do ciclo de crescimento, os comprimentos de onda na faixa de 500-580 nm são altamente ineficientes, enquanto que comprimentos de onda faixas de 400-500 nm e 580-800 nm inviabilizam uma resposta de crescimento. Semelhantemente, plantas são insensíveis a comprimentos de onda no IR, além de 800 nm, que compreendem um parte significativa da emissão solar, portanto a remoção desses comprimentos de onda do espectro solar poderá reduzir significativamente o aquecimento e permitir uma concentração adicional de luz em comprimentos de onda úteis ao crescimento de plantas.

[244] Lâmpadas comerciais usadas em viveiros são eficazes em acelerar a fotossíntese e outras fotorrespostas das plantas. Tais lâmpadas são mais comumente usadas como suplementos à luz solar não filtrada, natural. Lâmpadas que emitem energia no azul (cerca de 400-500 nm), vermelho (cerca de 600-700 nm), ou próximo do IR (cerca de 700-800 nm) são usadas para acelerar o crescimento. Uma lâmpada de crescimento comercial comum tem seu máximo de emissão em 450-660 nm, com poucas emissões de ondas acima de 700 nm. Uma outra fonte comum tem uma alta emissão nos comprimentos de onda iniciais do IR. Lâmpadas que emitem comprimentos de onda na faixa de 500-580 nm são referidas como "luzes seguras" porque sua emissão está na região de resposta baixa e não afetam significativamente o crescimento das plantas, quer benéficamente, quer detrimenalmente.

[245] Fontes de luz usadas em iluminação geral são frequentemente emparelhadas para produzir os resultados das

"lâmpadas de crescimento". Os comprimentos de saída de algumas fontes de fato retardam o crescimento, mas isto poderá ser compensado emparelhando-as com outras fontes. Por exemplo, a lâmpada de sódio de baixa pressão usada isoladamente inibe a síntese da clorofila, mas quando esta lâmpada de sódio de baixa pressão é combinada com lâmpadas fluorescentes ou incandescentes, ocorre a fotossíntese normal. Exemplos de emparelhamentos comuns de luzes comerciais usadas em viveiros de plantas incluem: (i) lâmpadas de sódio de alta pressão e de haleto metálico; (ii) lâmpadas de sódio de alta pressão e de mercúrio; (iii) lâmpadas de sódio de baixa pressão e fluorescentes e incandescentes; e (iv) lâmpadas de haleto metálico e incandescentes.

[246] Em um ambiente de viveiro, as películas seletivas de cor e corpos óticos da presente invenção, quando usados isoladamente como filtros de cor ou em combinação com fundos refletivos, são úteis para concentrar luz dos desejados comprimentos de onda para um crescimento ótimo de plantas. As películas e corpos óticos poderão ser usados com luz solar normal não filtrada ou poderão ser combinados com fontes de luz de banda larga artificiais para controlar o comprimento de onda de luz emitida da fonte. Tais fontes de luz incluem, mas não estão limitadas a, lâmpadas incandescentes, lâmpadas fluorescentes, tais como lâmpadas catódicas quentes ou frias, lâmpadas de haletos metálicos, lâmpadas de vapor de mercúrio, lâmpadas de sódio de baixa e de alta pressões, luzes de estado sólido ou eletroluminescentes (EL), ou luz solar natural ou filtrada que sejam oticamente acopladas à película seletiva de cor. Diversos sistemas de filtração/concentração

serão descritos em mais detalhe que poderão ser usados para gerenciar calor no ambiente de viveiros de plantas, enquanto que liberando uma quantidade aumentada de luz em comprimentos de onda otimizados para fotossíntese e outras fotorrespostas de plantas.

[247] As películas de interferência e corpos óticos da presente invenção também poderão ser usados com uma ou mais fontes de luz artificial direta ou pré-filtrada de maneira a otimizar ainda mais os espectros fornecidos por essas películas. Em alguns casos, poderá ser desejável envolver ou de outra maneira acoplar a película de interferência diretamente à fonte artificial de maneira tal que de fato a fonte de luz emita primariamente comprimentos de onda desejados para controlar o crescimento de plantas. A película poderá também ser laminada diretamente aos painéis límpidos que constituem o telhado e/ou as paredes de um viveiro típico de maneira tal que muita da luz que entre na construção seja da composição espectral desejada, ou que tais painéis possam ser extrudados de maneira a incluir uma ou mais películas seletivas de cor dentro do próprio painel. De maneira que toda a luz entrando na construção seja da composição espectral desejada, seria desejável ter películas montadas em um heliostato ou outro mecanismo móvel que compense pelo ângulo dos raios de sol durante o dia. Mecanismos mais simples tais como painéis voltados para o sul com mudanças apenas semanais ou mensais no ângulo da horizontal ou vertical também desempenham suficientemente bem.

[248] Um ou mais refletores também poderá(ão) ser usado(s) para direcionar a luz filtrada para locais desejados, e fica entendido que diversos formatos físicos do

defletor ou película de interferência também poderão ser usados para apontar ou espalhar luz através de porções do cômodo. Adicionalmente a estes modos de uso, a película poderá ser usada como um embrulho filtrado para plantas individuais, tal como um refletor colocado entre plantas e solo ou na forma de película ou como ou como palha cortada ou picada, ou como refletores e filtros para uso em iluminação de aquários para plantas aquáticas.

[249] Adicionalmente, as películas espectralmente descritas anteriormente, que poderão ser feitas sob medida para transmitir ou refletir luz infravermelha e/ou verde que não é útil para o crescimento de plantas, uma película projetada para controlar a quantidade de luz vermelha, tipicamente de cerca de 660-680 nm, e a quantidade de luz vermelha longínqua ("far red"), tipicamente de cerca de 700-740 nm, é especialmente útil para controlar o crescimento de plantas. Foi mostrado que a razão de luz vermelha para vermelha longínqua poderá ser mantida em um nível de 1,1 ou mais alto de maneira a reduzir o alongamento e forçar as plantas a ramificar ou propagar, resultando em um crescimento de planta mais espesso, mais denso. Adicionalmente, controlando precisamente a razão de vermelho/vermelho longínquo e o sequenciamento da exposição a comprimentos de onda, muitas plantas poderão ser forçadas ao estado de florescimento ou mantidas em estado vegetativo. Algumas variedades de plantas poderão ser controladas por tão pouco tempo quanto 1 minuto de dopagem de vermelho para vermelho longínquo. As respostas das plantas à luz vermelha e vermelha longínqua foram descritas por J.W. Braun et al., "Distribution of Foliage and Fruit in Association with Light

Microclimate in the Red Raspberry Canopy, 64(5) Journal of Horticultural Science 565-72 (1989) e em Theo J. Blow, "New Developments in Easter Lilly Height Control" (Hort. Re. Instit. of Ontario, Vineland Station, Ont, LOR 2EO.

[250] Tentativas anteriores de controlar a razão de vermelho/vermelho longínquo utilizaram líquidos bloqueadores de luz que são bombeados para dentro a cavidade entre chapas em construções de paredes gêmeas de viveiros. Isto não era satisfatório devido à dificuldade em adicionar e renovar o líquido. Outras tentativas foram feitas de usar películas coloridas para a vidraria do telhado, mas isto é difícil de controlar se uma variedade de plantas no viveiro mudar frequentemente ou se as condições do clima exterior mudarem. A película da presente invenção é idealmente adequada para esta aplicação. A razão de vermelho/vermelho longínquo poderá ser controlada variando o gradiente de espessura ou mudando o ângulo da película para permitir que os desejados comprimentos de onda atinjam as plantas. Para compensar condições exteriores variáveis ou necessidades variáveis de diferentes variedades de plantas, a película é preferivelmente posicionada dentro do viveiro de maneira tal que ela possa ser usada ou armazenada, por exemplo, por um toldo enrolável ao longo da linha do teto que possa ser desenrolado e enrolado, ou por uma manta sombreadora puxada horizontalmente sobre a altura das plantas. Alternativamente, fechamentos individuais da película poderão ser construídos para separar plantas ou grupos de plantas.

[251] A película da presente invenção também poderá ser usada em conjunto com espelhos convencionais para controlar a intensidade de qualquer porção desejada do espectro solar que

alcance as plantas. Geralmente, é desejável expor plantas a um nível constante dos comprimentos de onda e intensidade de luz úteis para o crescimento das plantas durante todo o dia. Entretanto, em um dia ensolarado típico, o nível de luz pico é a cerca do meio dia, e este nível de luz poderá ser excessivo para muitas plantas; a temperatura das folhas frequentemente aumenta, reduzindo a eficiência das plantas. É preferível reduzir o nível de luz que alcança as plantas durante o meio dia de maneira a prover um nível mais uniforme ao longo do dia. Por exemplo, as rosas florescem mais eficientemente quando expostas a um nível de luz máximo de $600 \mu \text{ moles/seg-m}^2$, e este nível é frequentemente atingido às 11:00 AM durante os meses de inverno a uma latitude de 45 graus. Reduzindo o nível de luz entre 11:00 e 13:00 melhora o rendimento da planta. O uso combinado de espelhos convencionais com nossas películas seletivas de comprimento de onda poderá ser usado para mudar a intensidade de luz direcionada a plantas durante diferentes horas do dia. Por exemplo, o uso de um espelho visível poderá ser interrompido durante as horas de mais alta incidência solar redirecionando seu ângulo de reflexão de maneira a rejeitar uma porção da luz solar. Outras combinações de defletores e cortinas também poderão ser usadas com as nossas películas seletivas de comprimento de onda para controlar a intensidade de luz.

[252] A contrafação e falsificação de documentos e componentes, e o desvio ilegal de materiais controlados, tais como explosivos, é um problema sério e universal. Por exemplo, equipes de manutenção de aeronaves regularmente encontram peças suspeitas de serem contrafeitas, mas carecem de um meio confiável para distinguir entre peças de alta

qualidade e peças contrafeitas que são marcadas como atendendo às especificações. Semelhantemente, é reportado que até dez por cento de todos os cartuchos de impressão a laser que são vendidos são efetivamente cartuchos recarregados que foram re-embalados e apresentados como novos. A identificação e a localização de itens de granel tais como fertilizante de nitrato de amônio usável em explosivos também é altamente desejável, mas os meios atuais para identificação são proibitivamente caros.

[253] Existem diversos meios para verificar a autenticidade de um item, a integridade de uma embalagem, ou rastrear a origem de peças, componentes, e matérias-primas. Alguns desses dispositivos são ambientalmente verificáveis, outros são verificáveis por luzes, instrumentos, etc. separados, e alguns combinam aspectos de ambos. Exemplos de dispositivos usados para a verificação de documentos e integridade de embalagens incluem tintas e pigmentos iridescentes, fibras especiais e marcas d'água, tintas e revestimentos magnéticos, impressões finas, hologramas, e folhas retro-refletivas com imagens Confirm[®] comercialmente disponíveis da 3M. Menos opções estão disponíveis para componentes de autenticação, principalmente devido a restrições de tamanho, custo, e durabilidade. Sistemas propostos incluem películas magnéticas e chips de circuitos integrados.

[254] Micro-rotuladores foram usados para rastrear materiais controlados, tais como explosivos. Esses materiais são tipicamente moídos e dispersos no produto. As camadas individuais no micro-rotulador poderão ser decodificadas usando um microscópio ótico para produzir a informação

referente à data e o local de manufatura. Tem havido uma longa necessidade não atendida de um produto de película de segurança que seja tanto ambientalmente verificável quando legível por máquina, que seja manufaturável, mas não facilmente duplicado, que seja flexível, e que possa ser usado em uma variedade de tamanhos de peças variando desde quase microscópicas até grandes folhas, e então poderem ser codificados com informação legível por máquina, específica.

[255] As películas e corpos óticos da presente invenção poderão ser feitos sob medida para proverem uma película ou dispositivo de segurança útil como um fundo, rótulo, ou sobrelaminado que atenda a todas estas necessidades. A característica de deslocamento de cor e a alta refletividade e a saturação de cor em ângulos oblíquos são propriedades que poderão ser exploradas para ineditamente identificar um documento ou embalagem, e detalhes espectrais poderão ser projetados nas películas de maneira a proverem impressões digitais espectrais que poderão ser usados para identificar lotes específicos de película de segurança para codificar aplicações individuais. As películas e corpos óticos de segurança poderão ser feitos sob medida para refletir sobre qualquer porção desejada do espectro, mas tendo bandas de reflexão e transmissão variáveis na região do infravermelho para conferir uma impressão digital disfarçada.

[256] As informações também poderão ser codificadas nas películas de segurança e nos corpos óticos da presente invenção por diversos outros métodos, quer individualmente, quer em combinação com os métodos descritos acima de variar a intensidade e a posição de bandas de transmissão e reflexão. Por exemplo, camadas individuais poderão ser sintonizadas com

a porção vermelha do espectro, e sobretons na região visível poderão ser controladas para produzir espectros únicos.

[257] As películas de segurança e corpos óticos espectralmente seletivos da presente invenção também poderão incluir camadas relativamente espessas quer na pilha ótica, quer adjacente à pilha ótica, e essas camadas também poderão ser usadas para conferir informações que poderão ser decodificadas por inspeção ótica de uma seção transversal da película. As películas também poderão ser combinadas com impressões coloridas ou grafias impressas em um substrato abaixo da película de maneira a prover indícios que poderão estar ocultos ou visíveis, dependendo do ângulo de observação. Contrastes de cor poderão ser obtidos afinando as camadas óticas localmente. Dentro desta região afetada, uma nova cor que também se desloque de cor fica evidente contra a região não afetada. Para efetuar um afinamento localizado de camadas, o método preferido é gravar em temperaturas acima das temperaturas de transição vítrea de todos os polímeros na película e/ou com pressão adequada. O afinamento localizado de camadas também poderia ser obtido por bombardeamento com partículas de alta energia, ultrassônicos, termoformação, pulsação de laser e estiramento. Da mesma maneira que com as outras películas seletivas de cor já descritas, a película de segurança poderá incorporar um revestimento duro, uma superfície anti-refletiva, ou um revestimento absorvente para melhorar durabilidade e contraste. As películas de segurança também poderão incorporar um adesivo termoativável ou sensível à pressão para funcionar como um rótulo ou corte de matriz.

[258] Para a maioria das aplicações, as películas de

segurança ou outros corpos óticos da presente invenção poderão ser apropriadamente dimensionados e laminados diretamente sobre um documento ou material de embalagem. As características espectrais dessas películas são tipicamente muito estreitas para refletir a quantidade mínima de luz. Enquanto as características espectrais da película serão tipicamente limitadas no infravermelho de maneira a não ocluir o documento ou embalagem, o caráter e a cor da película também poderão ser usados para ressaltar a aparência do artigo.

[259] Para algumas aplicações, a película de segurança poderá ser usada moendo a película a um pó e dispersando o pó no material. Tintas, revestimentos e tintas gráficas poderão ser formulados a partir de plaquetas moídas utilizando as películas desta invenção. Em casos onde o material a granel for um explosivo, poderá ser desejável evitar de usar materiais orientados, caso um relaxamento substancial ocorresse durante uma explosão. Opcionalmente, o pó poderá ser revestido com um material ablativo, tal como um acrilato para absorver energia durante um evento explosivo.

[260] As películas e corpos óticos de segurança da presente invenção poderão ser lidos por uma combinação de verificação ambiental (por exemplo, na presença de uma película refletiva, colorida ou um artigo, possivelmente combinado com desempenho identificável com ângulos não normais) e verificação de instrumentos. Uma simples leitora de máquina poderá ser construída usando um espectrofotômetro com um cabo de fibra ótica. O espectrofotômetro é usado para determinar o código espectral da película medindo a luz incidente no artigo a um ângulo ou ângulos predeterminado(s),

que poderá(ão) ser ângulo(s) normal(is) ou oblíquo(s) à película, ou uma combinação de ambos.

[261] Adicionalmente a explorar as propriedades óticas das películas da presente invenção para aplicações de segurança, as propriedades mecânicas dessas películas também poderão se utilizadas. Daí, por exemplo, as películas da presente invenção poderão ser intencionalmente projetadas para ter uma baixa resistência à delaminação intercamadas, provendo assim capacidades anti-violação.

[262] Conforme já notado aqui em outros trechos, as propriedades de deslocamento de cor das películas da presente invenção poderão ser usadas vantajosamente em numerosas aplicações decorativas. Daí, por exemplo, as películas da presente invenção poderão ser usadas, quer isoladamente, quer em combinação com outros materiais, películas, substratos, revestimentos, ou tratamentos, para fazer papéis de embrulhos, papéis de presentes, sacolas de presentes, fitas, laços, flores, e outros artigos decorativos. Nessas aplicações, a película poderá ser usada no estado ou amarrotada, cortada, gravada, convertida em glitter, ou de outra maneira tratada para produzir um desejado efeito ótico ou para dar volume à película.

[263] A película de interferência ótica da presente invenção também poderá opcionalmente incluir uma camada de pele sobre uma ou mais superfícies majoritárias da película. A camada de pele compreende uma mistura de material polimérico elastomérico substancialmente transparente com um material polimérico não elastomérico substancialmente transparente tendo substancialmente o mesmo índice de refração que o polímero elastomérico. Opcionalmente, o

material polimérico elastomérico na camada de pele poderá ser um dos elastômeros que constitui a camada alternante da película de interferência ótica. Em exemplos preferidos, a camada de pele retém características elastoméricas e transparência enquanto que provendo a película com uma superfície protetora que é não bloqueadora. A camada de pele também permanece receptiva à laminação da película sobre outras superfícies bem como a tintas e outras formas de impressão.

[264] Os interpolímeros em bloco inventivos também poderão ser usados para formar películas com propriedades de barreira melhoradas. Tais materiais poderão ser usados para formar, por exemplo, bexigas em calçados atléticos. Esses materiais têm vantagens particulares para películas de barreira, onde a barreira é melhorada porque as camadas aumentam fisicamente o tempo para a saturação de equilíbrio de penetrantes. Algumas concretizações incluindo camadas ou domínios semi-cristalinos com ordem de faixa longa ("long range order") poderão exibir reduções na permeabilidade a pequenas moléculas tais como de oxigênio ou água relativamente a materiais poliméricos semelhantes. Tais propriedades poderão tornar esses copolímeros valiosos para proteger embalagens de alimentos e outros materiais sensíveis à umidade e ao ar. Os copolímeros em bloco inventivos também poderão exibir resistência aumentada a trincas por flexão comparativamente com películas em multicamada.

Películas microporosas

[265] Os copolímeros inventivos também poderão ser úteis em filtros de membrana. Esses filtros são geralmente películas poliméricas finas tendo um grande número de poros

microscópicos. Filtros de membrana poderão ser usados para filtrar materiais suspensos de líquidos ou gases ou para separações quantitativas. Exemplos de diferentes filtros de membrana incluem membranas para separação de gases, membranas para diálise/hemodiálise, membranas para osmose reversa, membranas de ultrafiltração, e membranas microporosas. Áreas nas quais estes tipos de membranas poderão ser aplicados incluem aplicações analíticas, bebidas, químicos, eletrônicos, aplicações ambientais, e farmacêuticas.

[266] Adicionalmente, películas poliméricas microporosas poderão ser usadas como separadores de baterias devido à sua facilidade de manufatura, inércia química, e propriedades térmicas. O principal papel de um separador é permitir que íons passem entre os eletrodos, mas evitem que eletrodos se contatem. Portanto, as películas deverão ser resistentes para evitar que furem. Também, em baterias de íons lítio as películas deverão fechar (impedir a condução iônica) em certas temperaturas para evitar fugas térmicas da bateria. Idealmente, as resinas usadas para o separador deverão ter alta resistência ao longo de uma ampla janela de temperatura de maneira a permitir ou separadores mais finos ou separadores mais porosos. Também, para baterias de íons lítio, são desejadas temperaturas de parada, porém a película deverá manter sua integridade mecânica após a parada. Adicionalmente, é desejável que a película mantenha a estabilidade dimensional em temperaturas elevadas.

[267] As películas microporosas da presente invenção poderão ser usadas em qualquer um dos processos ou aplicações conforme descritos nas, mas não limitados a, as seguintes patentes e publicações de patente, todas as quais sendo aqui

incorporadas por referência para os propósitos da prática patentária dos E.U.: WO2005/001956A2; WO2003/100954A2; patente U.S. nº 6.586.138; patente U.S. nº 6.524.742; U.S. nº 2006/0188786; U.S. nº 2006/0177643; patente U.S. nº 6.749.961; patente U.S. nº 6.372.379; e WO2003/34384A1.

[268] A estrutura separada em mesofase provida pelos copolímeros inventivos provê diversos melhoramentos sobre a técnica anterior de formar películas poliméricas microporosas. As morfologias ordenadas resultam em um maior grau de controle sobre o tamanho de poro e a estrutura de canal. A morfologia de fundido em fases também limita o encolhimento no fundido e, daí, confere uma maior estabilidade dimensional de fundido que materiais não separados em fases.

[269] Papel Fotônico, Sensores Orgânicos, Compósitos Polimerizados, etc.

[270] Interações dos materiais inventivos com certas pequenas moléculas resultam no intumescimento de um ou ambos os domínios. Este intumescimento produz mudanças de cor visíveis que poderão ser úteis em aplicações tais como em sensores químicos.

[271] Com moléculas tendo baixas pressões de vapor, o intumescimento é reversível por evaporação. Esta característica poderá ser usada para criar películas que atem como papel fotônico, possibilitando um papel ou mídia de registro reutilizável para display de cores, conforme descrito para um sistema fotônico coloidal em *Advanced Materials* 2003, 15, 892-896.

[272] Em outros casos, o intumescimento poderá ser obtido com um material que possa ser fixado após intumescimento para

fazer um material compósito estável. Agentes de intumescimento adequados poderão incluir monômeros polimerizáveis para criar compósitos poliméricos (para um exemplo de sistemas compósitos coloidais, vide: *Advanced Materials* 2005, 17, 179-184) ou precursores metálicos para criar materiais orgânicos/inorgânicos híbridos.

[273] Em algumas concretizações da invenção, a natureza amorfa dos domínios moles torna-os geralmente mais responsivos ao intumescimento que domínios duros semicristalinos. Este intumescimento seletivo provê um meio para a modificação química seletiva dos domínios moles, que poderá conferir propriedades diferenciadas.

Lasers de Realimentação Distribuída

[274] Os polímeros inventivos também poderão ser usados como um componente em um laser de realimentação distribuída. Um laser de realimentação distribuída é um tipo de diodo de laser, laser de cascadeamento quântico, ou laser de fibra ótica onde a região ativa do dispositivo é estruturada como uma grelha de difração. A grelha, conhecida como refletor de Bragg distribuído, provê realimentação ótica ao laser durante a dispersão de Bragg distribuída da estrutura. Os polímeros inventivos poderiam ser vir como refletor de Bragg. Os materiais inventivos também poderão ser incorporados a um laser de película fina dinamicamente sintonizável conforme descrito em WO2008054363, que é aqui incorporado por referência para os propósitos da prática patentária dos E.U.

[275] A descrição acima da presente invenção não deverá ser entendida como limitada a películas e poderá também estar presente em outros artigos ou objetos.

[276] Fibras que poderão ser preparadas a partir dos

polímeros ou misturas inventivos incluem, mas não estão limitados a, fibras filamentosas, estopa, multicomponente, envoltório/núcleo, torcidas, e monofilamentosas. Processos adequados para a formação de fibras incluem, spunbonded, técnicas de fundido soprado, conforme divulgado nas patentes U.S. n^{os} 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566, e 4.322.027, fibras fiadas de gel são divulgadas na patente U.S. n^o 4.413.110, mantas tecidas ou não tecidas, conforme divulgadas na patente U.S. n^o 3.485.706, ou estruturas feitas de tais fibras, incluindo misturas com outras fibras, tais como de poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, formatos extrudados, incluindo extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados, e repuxados, torcidos, ou fios ou fibras frisados. Os novos polímeros descritos aqui também são úteis para operações de revestimento de fios e cabos, bem como na extrusão para operações de vacuum forming, e formar artigos moldados, incluindo o uso de processo de moldagem com injeção, moldagem com sopro, ou processos de rotomoldagem. Composições compreendendo os polímeros de olefinas também poderão ser conformadas a artigos fabricados tais como aqueles anteriormente mencionados usando técnicas de processamento de poliolefinas convencionais que são bem conhecidos daqueles entendidos na técnica de processamento de poliolefinas. Fibras feitas dos copolímeros também poderão exibir propriedades óticas atraentes em mantas e textéis, tais como características refletivas ou de mudança de cor.

[277] Dispersões, tanto aquosas quanto não aquosas, também poderão ser formadas, conforme divulgado no pedido de patente PCT n^o PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004 e publicado como WO2005/021622. Os polímeros também

poderão ser reticulados por qualquer meio conhecido, tal como o uso de peróxido, feixe de elétrons, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também poderão ser quimicamente modificados, tal como por enxertia (por exemplo, com o uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxertia), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

[278] Aditivos e adjuvantes também poderão ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os polímeros inventivos. Aditivos adequados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitos, metais pulverizados, fibras orgânicas e inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, arame ou trama de aço, e cordas de náilon ou poliéster, partículas, nano-dimensionadas, argilas, e assim por diante; secativos, extensores de óleo, incluindo óleos parafínicos e naftênicos; e outros polímeros naturais ou sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com concretizações da invenção.

[279] Polímeros adequados para misturar com os polímeros de acordo com concretizações da invenção incluem polímeros termoplásticos e não termoplásticos incluindo polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplificativos para misturar incluem polipropileno (polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluindo de alta pressão, PEBD via radical livre, PEBDL de Ziegler-Natta, PE de metalloceno, incluindo PE de reatores múltiplos ("misturas intra-reator de PE de Ziegler-Natta e PE de metalloceno, tais como produtos

divulgados nas patentes U.S. n^{os} 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575, e 6.448.341), etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, acrilonitrila butadieno estireno (ABS), copolímeros em bloco de estireno/butadieno, e derivados hidrogenados destes SBS e SEBS), homopolímero de poliisobutileno (PIB), copolímero de PIB-isopreno, EDM e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como plastômeros e elastômeros de olefinas, copolímeros baseados em etileno e propileno (por exemplo, polímeros comercialmente disponíveis sob a designação comercial VERSIFY^{MR} da The Dow Chemical Company e VISTAMAXX^{MR} comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company) também poderão ser úteis como componentes em misturas compreendendo os polímeros inventivos.

[280] Usos finais adicionais incluem películas e fibras elásticas; produtos macios ao tato, tais como cabos de escovas, e cabos de implementos; gaxetas e perfis; adesivos (incluindo adesivos termofundíveis e adesivos sensíveis à pressão); calçados (incluindo solados e palmilhas de sapatos); peças e perfis interiores automotivos; materiais de espuma (tanto de células abertas quanto fechadas); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos, tais como polietileno de alta densidade, polipropileno isotático, ou outros polímeros de olefinas; panos revestidos; mangueiras, tubos; decapagem por intempéries; revestimento interno de tampas; pisos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de derramamento, para lubrificantes.

[281] Em algumas concretizações, composições termoplásticas compreendendo um polímero matriz termoplástico, especialmente polipropileno isotático, e um interpolímero em bloco elastomérico de etileno e um comonômero copolimerizável de acordo com concretizações da invenção, são ineditamente capazes de formar partículas tipo núcleo-envoltório tendo blocos cristalinos ou semi-cristalinos duros na forma de um núcleo contornado por blocos moles ou elastoméricos formando um "envoltório" em torno de domínios oclusos de polímero duro. Estas partículas são formadas e dispersadas no polímero matriz, pelas forças incidentes durante a formulação ou misturação sob fusão. Acredita-se que esta morfologia altamente desejável resulte devido às propriedades físicas inéditas dos interpolímeros em bloco que possibilitam regiões de polímero compatíveis tais como a matriz e regiões elastoméricas com teor mais alto de comonômero do interpolímero em bloco no fundido devido a forças termodinâmicas. Acredita-se que forças de cisalhamento durante a formulação produzam regiões separadas de matriz de polímero envolvidas por elastômero. Ao solidificar, estas regiões tornam-se partículas de elastômero oclusas alojadas na matriz de polímero.

[282] Misturas particularmente desejáveis são misturas de poliolefinas termoplásticas (TPOs), misturas de elastômeros termoplásticos (TPEs), vulcanizados termoplásticos (TPVs), e misturas de polímeros estirênicos. Misturas de TPE e TPV poderão ser preparadas combinando os polímeros em multi-bloco inventados, incluindo derivados funcionalizados ou insaturados destes com uma borracha opcional, incluindo copolímeros em bloco convencionais, especialmente um bloco de

SBS, e opcionalmente um agente de reticulação ou vulcanização. Misturas de TPOs são geralmente preparadas misturando os interpolímeros em bloco inventados com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulante ou vulcanizante. As misturas acima poderão ser usadas para formar um objeto moldado, e opcionalmente reticular o artigo moldado resultante. Um procedimento semelhante usando diferentes componentes foi divulgado anteriormente na patente U.S. n° 6.797.779.

[283] Copolímeros em bloco convencionais adequados para esta aplicação desejavelmente possui uma viscosidade Mooney ML 1+4 @ 100°C) na faixa de 10 a 135, mais preferivelmente de 25 a 100, e o mais preferivelmente de 30 a 80. Poliolefinas adequadas especialmente incluem polietileno linear ou de baixa densidade, polipropileno (incluindo atático, isotático, sindiotático e versões modificadas para impacto destes) e poli(4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos adequados incluem poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno-anidrido maleico.

[284] As misturas poderão ser preparadas misturando ou amassando os respectivos componentes a uma temperatura ao redor da ou acima da temperatura de fusão de um ou ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em multi-bloco, esta temperatura poderá ser acima de 130°C, mais geralmente acima de 145°C, e o mais preferivelmente acima de 150°C. Equipamentos de mistura ou amassamento típicos que sejam capazes de atingir as desejadas temperaturas de fundido plastificando a mistura poderão ser empregados. Estes incluem

moinhos, amassadeiras, extrusoras (tanto de rosca única quanto de roscas duplas), misturadores Banbury, calandras e assemelhados. A sequência e o método de mistura dependerão da desejada composição final. Uma combinação de misturadores Banbury de batelada seguido de um misturador de moinho seguido de uma extrusora. Tipicamente, uma composição de TPE ou TPV terá um carregamento de polímero reticulável mais alto (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) comparativamente com composições de TPO. Geralmente, para composições de TPE e TPV, a razão em peso de copolímero em bloco convencional para interpolímero em bloco poderá ser de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80, e o mais preferivelmente de 75:25 a 25:75. Para aplicações de TPO, a razão em peso de interpolímero em bloco para poliolefina poderá ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. Para aplicações de polímeros estirênicos modificados, a razão em peso de interpolímero em bloco para poliolefina também poderá ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. As proporções poderão ser modificadas modificando as razões de viscosidade dos diversos componentes. Existe uma literatura considerável ilustrando técnicas para modificar a continuidade de fases mudando as razões de viscosidade dos constituintes de uma mistura que aquele entendido no assunto poderá consultar, caso necessário.

[285] Certas composições dos copolímeros em bloco inventivos também atuam como plastificantes. Um plastificante é geralmente um composto orgânico incorporado a um polímero de alto peso molecular, tal como, por exemplo, um

termoplástico, para facilitar o processamento, aumentar a trabalhabilidade, flexibilidade, e/ou distensibilidade do polímero. Polipropileno, por exemplo, é um termoplástico de engenharia que é geralmente rígido e até quebradiço abaixo da temperatura ambiente, especialmente polipropileno altamente estereorregular.

[286] Algumas concretizações da invenção provêm misturas miscíveis com polipropileno. Misturando tais plastificantes de interpolímero com polipropileno (polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e polipropileno atático), a temperatura de transição vítrea, o módulo de armazenamento e a viscosidade do polipropileno misturado são reduzidos. Reduzindo a temperatura de transição vítrea, o módulo de armazenamento e a viscosidade, a trabalhabilidade, a flexibilidade, e a distensibilidade do polipropileno melhoram. Assim, fica aparente a aplicação comercial ampliada destas novas misturas de polipropileno em película, fibras e produtos moldados. Ademais, a flexibilidade de um design de produto utilizando essas misturas novas poderá ser adicionalmente estendida aproveitando-se da incorporação de monômero aumentada e o controle de taticidade possível com metalocenos e outros catalisadores homogêneos, ambos os quais podendo reduzir a cristalinidade do polipropileno isotático antes de misturar com o interpolímero em bloco inventivo.

[287] Esses termoplásticos de polipropileno plastificados poderão ser usados em aplicações conhecidas para composições de polipropileno. Estas incluem, mas não estão limitadas a: adesivos termofundíveis; adesivos sensíveis à pressão (como um componente adesivo, particularmente quando o polipropileno tiver baixos níveis de cristalinidade, p.ex., polipropileno

amorfo); películas (tanto revestimentos por extrusão quanto fundidos ou soprados; eles exibirão características de selagem melhoradas); folhas (tais como por extrusão em folhas únicas ou folhas em multicamada onde pelo menos uma camada seja uma composição termoplástica de polipropileno plastificado da invenção); fibras sopradas sob fusão ou spunbound; e, como componentes termoplásticos em misturas de olefina termoplástica termoformável ("TPO") e elastômero termoplástico ("TPE") onde o polipropileno tradicionalmente demonstrou ser eficaz. Em vista desses muitos usos, com propriedades de baixa temperatura melhoradas e trabalhabilidade aumentada, os termoplásticos de polipropileno plastificados oferecem uma substituição adequada em aplicações selecionadas para poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado.

[288] As composições de misturas poderão conter óleos de processamento, plastificantes, e adjuvantes de processamento. Óleos para processamento de borracha e óleos de processamento parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos adequados para uso. Geralmente de cerca de 0 a cerca de 150 partes, preferivelmente cerca de 0 a cerca de 100 partes, e mais preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total são empregados. Quantidades mais altas de óleo tenderão a melhorar o processamento do produto resultante à custa de algumas propriedades físicas. Adjuvantes de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoois incluindo glicóis, (poli)álcool éteres, incluindo glicol éteres, (poli)ésteres, incluindo (poli)glicol ésteres, e derivados de

sais metálicos, especialmente de metais do Grupo 1 ou 2 destes.

[289] É conhecido que borrachas não hidrogenadas tais como aquelas compreendendo formas polimerizadas de butadieno ou isopreno, incluindo copolímeros em bloco (daqui por diante borrachas de dieno), têm resistência mais baixa à radiação de UV, ozônio, e oxidação, comparativamente com borrachas predominantemente ou altamente saturadas. Em aplicações tais como pneus feitos de composições contendo concentrações mais altas de borrachas baseadas em dienos, é conhecido incorporar negro-de-fumo para melhorar a estabilidade da borracha, juntamente com aditivos anti-ozônio e antioxidantes. Interpolímeros em bloco de acordo com a presente invenção, possuindo níveis extremamente baixos de insaturação, encontram aplicação particular como camada superficial protetora (revestida, coextrudada ou laminada) ou película resistente a intempéries aderida a artigos formados de composições poliméricas modificadas com elastômero convencionais.

[290] Para aplicações convencionais de TPO, TPV, e TPE, o negro-de-fumo é o aditivo escolhido para absorção de UV e propriedades estabilizantes. Exemplos representativos de negros-de-fumo incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Estes negros-de-fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e volumes de poros médios variando de 10 a 150 cm³/100 g. Geralmente, negros-de-fumo com menores tamanhos de partícula são empregados, até onde considerações de custo permitirem.

Para muitas de tais aplicações, os presentes interpolímeros em bloco e misturas destes requerem muito pouco ou nenhum negro-de-fumo, permitindo assim considerável liberdade de projeto para permitir incluir pigmentos alternativos ou nenhum pigmento sequer. Pneus com matizes múltiplos ou pneus combinando com a cor do veículo são uma possibilidade.

[291] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com concretizações da invenção poderão também conter antiozonizantes ou antioxidantes que são conhecidos do químico de borracha medianamente entendido no assunto. Os antiozonizantes poderão ser protetores físicos tais como materiais céreos que migrem para a superfície e protejam a peça de oxigênio ou ozônio ou então poderão ser protetores químicos que reajam com o oxigênio ou ozônio. Protetores químicos adequados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas destes. Alguns nomes comerciais representativos de tais produtos são antioxidante Wingstay^{MR} S, antioxidante Polystay^{MR} 100, antioxidante Polystay^{MR} 100 AZ, antioxidante Polystay^{MR} 200, antioxidante Wingstay^{MR} L, antioxidante Wingstay^{MR} LHLS, antioxidante Wingstay^{MR} K, antioxidante Wingstay^{MR} 29, antioxidante Wingstay^{MR} SN-1, e antioxidantes Irganox^{MR}. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonizantes usados preferivelmente serão não mancháveis e não migratórios.

[292] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e

absorventes de UV também poderão ser usados. Exemplos adequados incluem Tinuvin^{MR} 123, Tinuvin^{MR} 144, Tinuvin^{MR} 622, Tinuvin^{MR} 765, Tinuvin^{MR} 770, e Tinuvin^{MR} 780, comercialmente disponíveis da Ciba Specialty Chemicals, e Chemisorb^{MR} T944, comercialmente disponível da Cytex Plastics, Houston, TX, E.U.A. Um ácido de Lewis poderá ser adicionalmente incluído com um composto de HALS de maneira a alcançar qualidade superficial superior, conforme divulgado na patente U.S. n° 6.051.681.

[293] Para algumas composições, um processo de misturação adicional poderá ser empregado para pré-dispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro-de-fumo, absorventes de UV, e/ou estabilizantes de luz para formar uma mistura base, e subseqüentemente para formar misturas de polímeros a partir desta.

[294] Agentes reticulantes adequados (também referidos como agentes de cura ou de vulcanização) para uso aqui incluem compostos baseados em enxofre, baseados em peróxido, ou baseados em fenólicos. Exemplos dos materiais acima são encontrados na técnica, inclusive nas patentes U.S. n°s 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628, e 5.248.729.

[295] Quando agentes de cura baseados em enxofre são empregados, aceleradores e ativadores de cura poderão também ser usados. Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura requerida para a vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Em uma concretização, um único acelerador ou acelerador primário é usado. O(s) acelerador(es) primário(s)

poderá(ão) ser usado(s) em quantidade(s) total(is) variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr, com base no peso da composição. Em uma outra concretização, combinações de um acelerador primário e um secundário poderão ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em uma quantidade menor, tal como de 0,05 a cerca de 3 phr, de maneira a ativar e para melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores geralmente produzem artigos tendo propriedades que são um tanto melhores que aquelas produzidas com o uso de um único acelerador. Adicionalmente, aceleradores de ação retardada poderão ser usados que não sejam afetados por temperaturas normais de processamento ainda produzindo uma cura satisfatória com temperaturas de vulcanização comuns. Tipos adequados de aceleradores que poderão ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos, e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Caso um segundo acelerador seja usado, o acelerador secundário será preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiurama. Certos adjuvantes de processamento e aceleradores de cura, tais como ácido esteárico e ZnO também poderão ser usados. Quando agentes de cura baseados em peróxido forem usados, co-ativadores ou co-agentes poderão ser usados em combinação com estes. Co-agentes adequados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialila (TAC), isocianurato de trialila (TAIC), dentre outros. O uso de reticulantes de peróxido e co-agentes opcionais usados para vulcanização dinâmica parcial ou

completa são conhecidos na técnica e divulgados, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, nº 3, julho-agosto de 2001.

[296] Quando a composição contendo o copolímero em multi-bloco estiver pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação poderá ser medido dissolvendo a composição em um solvente durante uma duração especificada, e calculando o percentual de gel ou componente não extraível. O percentual de gel normalmente aumenta com níveis crescentes de reticulação. Para artigos curados de acordo com concretizações da invenção, o teor de gel percentual é desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento.

[297] Os interpolímeros em bloco de acordo com concretizações da invenção bem como misturas destes possuem processabilidade melhorada comparativamente com composições da técnica anterior devido, acredita-se, à viscosidade de fundido mais baixa surgindo da polidispersidade do interpolímero em bloco inventivo. Portanto, a composição ou mistura exibe uma aparência superficial melhorada, especialmente quando conformada a um artigo moldado ou extrudado. Ao mesmo tempo, as presentes composições e misturas destas possuem ineditamente propriedades de resistência de fundido melhoradas, permitindo assim que os presentes copolímeros em multi-bloco e misturas destes, especialmente misturas de TPOs, sejam utilmente empregados em aplicações de espumas e termoformação onde a resistência de fundido é atualmente inadequada.

[298] Composições termoplásticas de acordo com concretizações da invenção poderão também conter cargas orgânicas e inorgânicas ou outros aditivos, tais como amido,

talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (incluindo náilon, raíom, algodão, poliéster, e poliamida), fibras metálicas, flocos ou partículas, silicatos estratificados expansíveis, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminossilicatos ou aluminofosfatos, fibrilas de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, wollastonita, grafita, zeolitos, e cerâmicos, tais como carbeto de silício, nitreto de silício ou titânia. Agentes de acoplamento baseados em silano ou outros também poderão ser empregados para melhor ligamento de cargas.

[299] As composições termoplásticas de acordo com concretizações da invenção, incluindo as misturas acima, poderão ser processadas por técnicas de moldagem convencionais, tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, moldagem superficial, sobremoldagem, moldagem por inserção, moldagem por sopro, e outras técnicas. Películas, incluindo películas em multicamada, poderão ser produzidas por processos de fundição ou "tenterring", incluindo processos de película soprada.

[300] Adicionalmente ao acima, os interpolímeros em bloco de propileno/ α -olefina também poderão ser usados de uma maneira tal como descrita nos seguintes pedidos de patente provisórios, cujas divulgações e suas continuações, pedidos divisionais e pedidos de continuação em parte são aqui integralmente incorporados por referência:

- 1) "Impact Modification of Thermoplastics with Ethylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.928, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 2) "Time Dimensional Random Looped Structures Made

from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Uses Thereof", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.130, depositado em 16 de setembro de 2005;

3) "Polymer Blends from Interpolymer of Ethylene/ α -Olefin", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.825, depositado em 16 de setembro de 2005;

4) "Viscosity Index Improver for Lubricant Compositions", pedido de patente U.S. n° de Série 60/8.129, depositado em 16 de setembro de 2005;

5) "Fibers Made from Ethylene/ α -Olefins" pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.197, depositado em 16 de setembro de 2005;

6) "Fibers Made from Copolymers of Propylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.863, depositado em 16 de setembro de 2005;

7) "Adhesive and Marking Compositions Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.000, depositado em 16 de setembro de 2005;

8) "Composition of Ethylene/ α -Olefin Multi-Block Interpolymers Suitable for Films" pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.198, depositado em 16 de setembro de 2005;

9) "Rheology Modification of Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Articles Made Therefrom", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.036, depositado em 16 de setembro de 2005;

10) "Soft Foams Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.893, depositado em 16 de setembro de 2005;

11) "Low Molecular Weight Ethylene/ α -Olefin Interpolymers as Base Lubricant Oil", pedido de patente U.S.

- n° de Série 60/717.875, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 12) "Foams Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.860, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 13) "Compositions of Ethylene/ α -Olefin Multi-Block Interpolymer for Blown Films with High Hot Tack", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.862, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 14) "Cap Liners, Closures and Gaskets from Multi-Block Polymers", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.824, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 15) "Polymer Blends from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.245, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 16) "Anti-Blocking Compositions Comprising Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins:", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.588, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 17) "Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins Blends and Profiles and Gaskets Made Therefrom", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.165, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 18) "Filed Polymer Compositions Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Uses Thereof", pedido de patente U.S. n° de Série 60/717.587, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 19) "Compositions of Ethylene/ α -Olefin Multi-Block Interpolymer for Elastic Films and Laminates", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.081, depositado em 16 de setembro de 2005;
- 20) "Thermoplastic Vulcanizate Comprising Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins"; pedido de patente U.S. n° de Série

60/718.186, depositado em 16 de setembro de 2005;

21) "Multi-Layer, Elastic Articles", pedido de patente U.S. n° de Série 60/754.087, depositado em 27 de dezembro de 2005;

22) "Functionalized Olefin Interpolymers, Compositions and Articles Prepared Therefrom, and Methods for Making the Same", pedido de patente U.S. n° de Série 60/718.184, depositado em 16 de setembro de 2005.

EXEMPLOS

[301] Os seguintes exemplos são providos para ilustrar a síntese dos polímeros inventivos. Certas comparações são feitas com alguns polímeros existentes. Os exemplos são apresentados para exemplificar concretizações da invenção, mas não são pretendidos para limitar a invenção às concretizações específicas apresentadas. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são em peso. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas forem dadas, deverá ser entendido que concretizações fora das faixas declaradas poderão ainda cair dentro da abrangência da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não deverão se interpretados como características necessárias da invenção.

Métodos de Ensaio

Método de GPC para Partidas A-F e partidas 1-35

[302] Um robô manuseador de líquidos automatizado equipado com uma agulha aquecida a 160°C é usado para adicionar suficiente 1,2,4-triclorobenzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero seca para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Uma pequena haste de agitação de vidro é colocada dentro de cada tubo e as

amostras são aquecidas a 160°C durante 2 horas em um agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução de polímero concentrada é então diluída até 1 mg/mL usando o robô manuseador de líquidos automatizado e a agulha aquecida ajustada em 160°C.

[303] Um sistema de GPC Symyx Rapid é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de fluxo de 2.0 mL/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de 3 colunas Plgel de 10 micrometros (μm) Mixed B de 300 mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas a 160°C. Um Detector Polymer Labs ELS 1000 é usado com o Evaporador ajustado em 250°C, o conjunto Nebulizador ajustado em 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio em 1,8 SLM a uma pressão de N_2 de 400-600 kPa (60-80 psi). As amostras de polímeros são aquecidas até 160°C e cada amostra é injetada em um laço de 250 μL usando o robô manuseador de líquidos e uma agulha aquecida. Análises em série das amostras de polímeros usando laços chaveados e injeções sobrepostas são usadas. Os dados de amostras são coletados e analisados usando um software Symyx Epoch^{MR}. Picos são integrados manualmente e as informações de peso molecular são reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

[304] Método Padrão de DSC (Excluindo Partidas A-F e Partidas 1-35)

[305] Os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento e um auto-amostrador. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50

mL/min é usado. A amostra é comprimida até uma película fina e fundida em uma prensa a cerca de 175°C e então resfriada ao ar até a temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material são então cortados na forma de um disco de 6 mm de diâmetro, precisamente pesado, colocado em uma panela de alumínio leve (cerca de 50 mg), e então fechada por recravamento. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente durante 3 minutos de maneira a remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento são registrados.

[306] O pico de fusão de DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo de fundido (W/g) com relação à linha base linear traçada entre -30°C e o fim da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o fim da fusão usando uma linha base linear.

[307] A calibragem do DSC é feita conforme segue. Primeiro, é obtida uma linha base correndo uma DSC a partir de -90°C sem nenhuma amostra na panela de alumínio de DSC. Então, 7 miligramas de uma amostra fresca de índio é analisada aquecendo a amostra até 180°C, resfriando a amostra até 140°C a uma taxa de 10°C/min seguido de aquecer a amostra de 140°C a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o surgimento de fusão da amostra de índio são determinados e verificados como estando entre 0,5°C a partir de 156,6°C para o surgimento de fusão e dentro de 0,5

J/g a partir de 28,71 J/g para o fim da fusão. Então, água deionizada é analisada resfriando uma pequena gota de amostra fresca na panela de DSC de 25°C para -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C por minuto. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C durante 2 minutos e aquecida até 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O surgimento da fusão é determinado e verificado como estando dentro de 0,5°C a partir de 0°C.

Método de GPC

[308] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou Polymer Laboratories Modelo PL-220. A coluna e os compartimentos em carrossel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 micra da Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Amostras são preparadas agitando ligeiramente durante 2 horas a 140°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[309] A calibração do conjunto de colunas de GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arranjos em 6 misturas de "coquetéis" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados com 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000, e com 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos

moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. As misturas com padrões estreitos são processadas primeiro e de maneira a reduzir o componente de maior peso molecular para minimizar a degradação. Os pesos moleculares pico dos padrões de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (conforme descrita por Williams e Ward, J. Poly, Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$).

[310] Cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados usando o software Viscotek TriSec Versão 3.0.

Densidade

[311] Amostras para medições de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. Medições são feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D792, Método B.

Propriedades Óticas

[312] Películas com 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando uma prensa aquecida (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoretileno, aquecidas a 190°C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min. A película é então resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 min. As películas moldadas por compressão são usadas para medições óticas e comportamento de tração.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

[313] Amostras moldadas por compressão foram preparadas colocando aproximadamente 0,5 grama de polímero entre folhas de politetrafluoretileno e dentro de um entalhe com 3 mil de

espessura, 2 polegadas de diâmetro. As pelotas são pré-aquecidas a 190°C durante 10 minutos, seguido de 5 minutos a 20.000 lbf. A película é então resfriada na prensa (20.000 lbf) sob diferentes condições de resfriamento brusco.

[314] As películas moldadas por compressão foram aparadas de maneira tal que seções pudessem ser coletadas entre a pele e o núcleo. As folhas aparadas foram crio-polidas antes de manchar removendo seções dos blocos a -60°C para evitar o manchamento das fases elastoméricas. Os blocos crio-polidos foram manchados com a fase vapor de uma solução aquosa a 2% de tetróxido de rutênio durante 3 horas à temperatura ambiente. A solução de manchamento foi preparada pesando 0,2 g de hidrato de cloreto de rutênio (III) ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) em uma garrafa de vidro com uma tampa roscada e adicionando 10 mL de hipoclorito de sódio a 5,25% à garrafa. As amostras foram colocadas em uma jarra de vidro usando uma calha de vidro tendo fita de dupla face. A calha foi colocada na garrafa de maneira a suspender os blocos cerca de 1 polegada acima da solução de manchamento. Seções de aproximadamente 130 nanômetros de espessura foram coletadas à temperatura ambiente usando uma faca de diamante em um microtomo Leica EM UC6 e colocadas em grelhas de malha 400 para observação.

Propriedades Tracionais

[315] O comportamento de tensão-deformação sob tensão uniaxial é medido usando corpos de ensaio microtenseis de acordo com ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min^{-1} a 21°C. A resistência à tração e o alongamento na ruptura são reportados como uma média de 3-5 corpos de ensaio.

Resistência de Blocagem de Pelotas

[316] A resistência de blocagem de pelotas poderá ser medida conforme segue: pelotas (130 g) são carregadas em um cilindro oco com 5 cm (2") de diâmetro que é feito de duas metades mantidas juntas por uma garra solta. Uma carga de 1,25 kg (2,75 lb) é aplicada as pelotas no cilindro a 45°C durante 3 dias. Após 3 dias, as pelotas se consolidam soltamente na forma de um tarugo cilíndrico. O tarugo é removido da forma e a força de blocagem das pelotas é das pelotas medida carregando o cilindro de pelotas bloqueadas em compressão usando um instrumento Instron^{MR} para medir a força compressiva necessária para romper o cilindro em pelotas.

Índice de Fusão

[317] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. O índice de fusão, ou I_{10} , também é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

ATREF

[318] A análise por fracionamento por eluição e elevação de temperatura analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito na patente U.S. n° 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Poly. Sci., 20, 441-445 (1982), que são aqui integralmente incorporados por referência. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar em uma coluna contendo um suporte inerte (glóbulos de aço inoxidável) lentamente reduzindo a temperatura até 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Uma curva de cromatograma de ATREF é então gerada eluindo a

amostra de polímero cristalizada da coluna lentamente aumentando a temperatura do solvente eluente (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise de NMR de C¹³

[319] As amostras são preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura a 50/50 de tetracloroetano-d²/ortodiclorobenzeno a 0,4 g de amostra em um tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL Eclipse^{MR} 400 MHz ou espectrômetro um Varian Unity Plus^{MR} de 400MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de C¹³ de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para alcançar um sinal-para-ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados em conjunto. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de 32K pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C em uma sonda de banda larga de 10 mm. A incorporação de comonômero é determinada usando o método de tríade de Randall (Randall, J.C, JMS-Ver. Macrom. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), que é aqui integralmente incorporado por referência.

Fracionamento de Polímeros por TREF

[320] O fracionamento por TREF em larga escala é realizado dissolvendo 15-20 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando lentamente durante 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada sobre uma coluna de aço de 7,6 cm x 12 cm (3 polegadas x 4 pés) carregada com uma mistura a 60:40 (v/v) de contas de vidro de

qualidade técnica, esféricas com 600-425 μm (30-40 mesh) (comercialmente disponíveis da Potters industries, HC Box 20, Brownwood, TX, 76801) e glóbulos de aço inoxidável de arame cortado com 0,7 mm (0,028") de diâmetro (comercialmente disponíveis da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY. 14120). A coluna é imersa em uma camisa de óleo termicamente controlada, inicialmente ajustada em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente até 125°C, então resfriada lentamente até 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante uma hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 mL/min enquanto a temperatura é aumentada a 0,167°C por minuto.

[321] Porções de aproximadamente 2000 mL de eluente da coluna de TREF preparativo são coletadas em um coletor de frações aquecido, de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração usando um evaporador rotativo até restarem 50 a 100 mL da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas em repouso da noite para o dia antes da adição de excesso de metanol, filtração, e enxague (aproximadamente 300-500 mL de metanol incluindo o enxague final). A etapa de filtração é realizada em uma estação de filtração assistida por vácuo de 3 posições usando papel de filtro revestido com politetrafluoretileno de 50 μm (comercialmente disponível da Osmonics, Inc., CA# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia em uma estufa a vácuo a 60°C e pesadas em uma balança analítica antes de ensaios adicionais. Informações adicionais com relação a esta técnica são ensinadas por Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci., 20,

441-455 (1982).

Resistência de Fundido (MS)

[322] A resistência de fundido (MS) é medida usando um reômetro capilar adaptado com uma matriz com 2,1 mm de diâmetro, 20:1 com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 2,54 cm/minuto (1 polegada/minuto). A temperatura de ensaio padrão é de 190°C. A amostra é estirada uniaxialmente para um conjunto de nipes aceleradores localizados 100 mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4 mm/seg². A força de tração requerida é registrada como uma função da velocidade de tomada dos rolos de nipe. A força de tração máxima obtida durante o ensaio é definida como a resistência de fundido. No caso do fundido de polímero exibir ressonância de tomada, a resistência na tração antes do surgimento da ressonância de tomada foi adotada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

[323] Composição de Copolímero em Bloco, Percentagem em Peso de Segmento Duro Medida por NMR de C¹³

[324] A espectroscopia de NMR de C¹³ é a técnica conhecida no ramo para medir a incorporação de monômero a um polímero. Exemplos desta técnica estão descritos para a determinação de teor de comonômero para copolímeros de etileno/ α -olefina em Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)) e Zhou et al. (Journal of Magnetic Resonance: 187 (2007) 225-233), que são aqui integralmente incorporados por referência. O procedimento básico para determinar o teor de comonômero de um interpolímero de

olefina envolve obter o espectro de NMR de C^{13} sob condições onde a intensidade dos picos correspondentes aos diferentes carbonos na amostra seja diretamente proporcional ao número total de núcleos contribuindo na amostra. Métodos para assegurar esta proporcionalidade são conhecidos na técnica e envolvem a permissão de tempo suficiente para relaxamento após um pulso, o uso de técnicas de desacoplamento com porta, agentes de relaxamento, e semelhantes. A intensidade relativa de um pico ou grupo de picos é obtida na prática a partir da sua integral gerada por computador. Após obter o espectro e integrar os picos, aqueles picos associados com o comonômero são atribuídos. Este assinalamento poderá ser feito com referência a espectros ou literatura conhecidos, ou por síntese e análise de compostos modelo, ou pelo uso de comonômeros isotopicamente rotulados. O % molar de comonômero poderá ser determinado pela razão das integrais correspondentes ao número de moles de comonômero para as integrais correspondentes ao número de moles de todos os monômeros no interpolímero, conforme descrito na referência de Randall.

[325] Primeiro, o método assume que todos os picos diferentes de picos de 30 ppm sejam de segmento mole apenas. O método então confronta as razões desses picos com espectros de catalisadores individuais para determinar a composição de segmento mole. A combinação espectral também determina a amplitude da contribuição do segmento mole ao pico de 30 ppm. A diferença entre o pico de 30 ppm medido e a contribuição do segmento mole neste pico é a contribuição do segmento duro. Segundo, o material emprega uma equação empírica derivada de razões de reatividade dos catalisadores para determinar a

correspondente composição de segmento duro para uma dada composição de segmento mole. Terceiro, o método usa a composição de segmento duro, a contribuição do segmento duro ao pico de 30 ppm, e um modelo de propagação de cadeia de polímero aleatório para calcular a contribuição do segmento duro aos picos diferentes de 30 ppm. Um modelo de propagação de cadeia de copolímero aleatório é suficiente para descrever a distribuição de composição, uma vez que o teor de segmentos duros no octeno é baixo. Finalmente, o método subtrai a contribuição do segmento duro dos picos diferentes de 30 ppm e itera os resultados de volta para a primeira etapa. As etapas acima são repetidas até os resultados convergirem. A convergência é alcançada quando sucessivos resultados de iteração resultarem em diferenças de menos que 0,1% molar para o nível de octeno no segmento mole.

[326] A validação da medição é conseguida pela análise de diversas misturas de polímeros *in situ*. Por design das concentrações de polimerização e catalisador a partição esperada é comparada aos valores de partição por NMR medidos. O valor de partição de catalisadores mole/duro é de 78%/22%. A tabela 1 mostra os assinalamentos de deslocamento químico para polímeros de etileno octeno.

[327] Os seguintes procedimentos experimentais são usados. Uma amostra é preparada adicionando 0,25 g em um tubo de NMR de 10 mm com 3,2 g de solvente de estoque. O solvente de estoque é feito dissolvendo 2 g de 1,4-diclorobenzeno perdeuterado em 30 mL de orto-diclorobenzeno com acetilacetato de cromo 0,025 M (agente de relaxamento). O espaço de cabeça do tubo é purgado de oxigênio por deslocamento com nitrogênio puro. O tubo de amostra é então

aquecido em um conjunto de bloco de aquecimento a 150°C. O tubo de amostra é repetidamente centrifugado e aquecido até que a solução flua consistentemente do topo da coluna de solução para o fundo. O tubo de amostra é então deixado no bloco de aquecimento durante pelo menos 24 horas para atingir a homogeneidade de amostra ótima.

Tabela 1. Assinalamentos de Deslocamentos Químicos para Copolímeros de Etileno/Octeno

Carbono	Estrutura	Deslocamento Químico
CH ₂ $\alpha\alpha$	XO000 (mrm)	42,4
	XO000 (mmm)	42,3
	XO000 (mr)	42,1
	XO000 (mmr)	41,9
	XO000 (rrr)	41,6
	XO000 (rmr)	41,5
	XO00E (mr)	41,4
	XO00E (mm)	41,2
	XO00E (rr)	41,0
	XO00E (rm)	40,8
	XEO0E (r)	40,3
	XEO0E (m)	40,2
CH $\gamma\delta^+$	EO <u>0</u>	38,68
CH $\delta^+ \delta^+$	EOE	38,30
CH $\beta\gamma$	OO <u>0</u>	36,41
CH $\beta\delta^+$	OOE	36,03
CH ₂ $\alpha\gamma$	XOOEO	35,57
CH ₂ 6B ₆	OOO (rr)	35,42
CH ₂ $\alpha\gamma$	XXEOEOO	35,22
	XXEOEOE	35,16
CH ₂ $\alpha\delta^+$	XOOEE	35,07
CH ₂ 6B ₆	OOE	35,07
	OOO (mm)	35,2-35,0
CH ₂ $\alpha\delta^+$	XEOEE	34,68
CH ₂ 6B ₆	EOE	34,66
CH $\beta\beta$	OOO	33,90
CH ₂ 3B ₆	O	32,31
CH ₂ $\alpha\beta$	OO <u>0</u>	31,63
CH ₂ $\gamma\gamma$	XOEEO	31,07
CH ₂ $\gamma\delta^+$	XOEEO	30,60
CH ₂ 4B ₆	O	30,20
CH ₂ $\delta^+ \delta^+$	EEE	30,10
CH ₂ 4s		29,66
CH ₂ $\beta\gamma$	OE <u>0</u>	27,91
CH ₂ $\beta\delta^+$	EOEEX	27,41
CH ₂ 5B ₆	EOE	27,35
CH ₂ $\beta\delta^+$	OOEEX	27,25
CH ₂ 5B ₆	OOE	27,19
	OOO	26,95

CH ₂ ββ	EOEOE	24,69
	OOEOE	24,55
	OOEEO	24,40
CH ₂ 2B ₆	O	22,99
CH ₃ 51B ₆	O	14,17

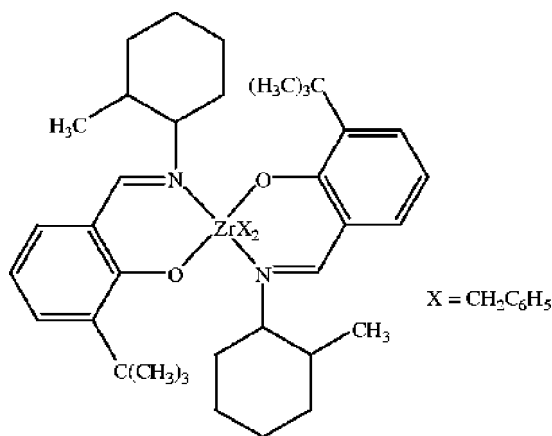
[328] Os espectros de NMR de C¹³ foram adquiridos em um espectrômetro Bruker 400 MHz com uma sonda de observação de banda larga a 125°C ± 0,1°C. A temperatura foi calibrada substituindo o tubo de amostra de NMR por um tubo contendo 80% de etileno glicol e 20% de DMSO-d₆ à mesma altura de amostra que as soluções de polímeros. N₂ gasoso foi usado para controle de temperatura e para enxaguar a sonda. Elevando a temperatura da amostra para 130°C não resultou em melhoramento da resolução, mas conduz a T1s mais longos. Centrifugar a amostra não afetou significativamente o formato de linha de NMR de C¹³ nos espectros dos polímeros, daí os espectros dos polímeros foram obtidos sem centrifugação das amostras. O magneto foi cuidadosamente calçado para gerar um formato de linha de menos que 1 Hz de amplitude de linha à meia altura para os dois picos de solvente ODCB de campo alto. Antes dos dados de aquisição, as larguras de pulso de observação foram verificadas para ambos os canais de C¹³ e de H¹ para determinação de amplitudes de pulso a 90°. O centro do espectro foi ajustado em 32,5 ppm com amplitude de espectro ajustado em 250 ppm. Os parâmetros de aquisição foram tempo de aquisição 1,3 s, um tempo de retardo de relaxamento de 6 s a 13,7 s, e 800 a 8000 varreduras para determinação de média de dados.

Catalisadores

[329] O termo "da noite para o dia", caso usado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-

25°C, e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉ comercialmente disponíveis sob a designação comercial Isopar E[®], da ExxonMobil Chemical Company. Caso o nome de algum composto aqui não coincida com a sua representação estrutural, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de verificação foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados eram de grau HPLC e foram secados antes do seu uso.

[330] Catalisador (A11) é bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3-(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila.



a) Preparação de (2-metilciclohexil)(2-hidroxi-3-(t-butil)fenil)imina

b) Aldeído 3-t-butilsalicílico (2 mmoles) é adicionado a 2-metilciclohexilamina (3 mmoles) em 5 mL de metanol. Após agitar à temperatura ambiente durante 7 horas, a solução foi colocada no freezer, mas apenas uma pequena quantidade de cristais se formou. A solução foi concentrada até cerca de 1/3 do volume original e recolocada no freezer. Resultou assim a formação de um óleo amarelo vivo que era puro por

espectroscopia de NMR de H^1 e GC/MS.

b) Preparação de (bis-(2-metilciclohexil)(2-oxoil-3-(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila

[331] Uma solução de (2-metilciclohexil)(2-hidroxi-3-(t-butil)fenil)imina (2 equivalentes) em tolueno é adicionada a uma solução de $Zr(CH_2Ph)_4$, (1 equivalente) em tolueno. A solução resultante é diluída até a concentração desejada e usada sem isolamento do complexo.

[332] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercialmente disponível da Akzo-Nobel Corporation.

[333] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de metildi(alquil C_{14-18})amônio de borato de tetraquis(pentafluorfenila) (daqui por diante borato de armeanio), é preparada pela reação de uma trialquilamina (Armeen^{MR} M2HT, comercialmente disponível da Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6F_5)_4]$, substancialmente conforme divulgado na patente U.S. n° 5.919.9883, ex. 2.

[334] Cocatalisador 2 Sal de alquil (C_{14-18})dimetilamônio de bis(tris(pentafluorfenil)-alumano)-2-undecilimidazolida misto, preparado de acordo com a patente U.S. n° 6.395.671, ex. 16.

[335] Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4). trioctilalumínmo (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), n-octilalumínio di(piridina-2-metóxido) (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida)

(SA11), n-octilalumínio bis(2,6-di-t-butilfenóxido) (SA12), n-octilalumínio di(etil(naftil)amida) (SA13), etilalumínio bis(t-butildimetilsilóxido) (SA14), etilaluimínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA17), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido) (SA18), etilzinco (2,6-difenifenóxido) (SA19), e etilzinco (t-butóxido) (SA20).

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

[336] Polimerizações são conduzidas usando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) comercialmente disponível da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. n^{os} 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. Copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 550 kPa (80 psi) com etileno sob demanda usando 1,2 equivalente de cocatalisador 2 baseado no catalisador total usado. Uma série de polimerizações é conduzida em um reator de pressão paralela (PPR) compreendido de 48 células de reator individuais segundo um arranjo de 6 x 8 que são adaptadas com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada reator é de 6000 µL. Cada célula tem pressão e temperatura controladas com agitação provida por pás agitadoras individuais. O gás de monômero e o gás de resfriamento brusco (ar) são canalizados diretamente para dentro da unidade de PPR controlados por válvulas automáticas. Reagentes líquidos são roboticamente adicionados a cada célula de reator por meio de seringas e o solvente de reservatório são alcanos

mistos. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (143 mg), 0,419 μmol de cocatalisador, agente de translado nas quantidades indicadas, e finalmente 0,3495 μmol de catalisador Al1. Após resfriamento brusco, os reatores são resfriados e os tubos de vidro são descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade vácuo-centrífuga e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e as diferenças entre este peso e o peso do tubo dá o rendimento líquido de polímero. Os resultados estão contidos na tabela 1.

Seleção de Catalisador/Agente de Translado Método 1

[337] Uma série de polimerizações de etileno/1-octeno é conduzida usando o catalisador Al1 com diferentes conversões de monômero e um dos dois agentes de translado potenciais, t-butildimetilsiloxidi(isopropil)alumínio (TSA, Partidas R-F) e dietilzinco (DEZ, partidas 1-6), usando a técnica de polimerização de alta produtividade. Os polímeros resultantes são medidos por peso molecular (M_w e M_n) usando GPC. O índice de polidispersidade ($PDI=M_w/M_n$) é calculado para cada polímero. Os resultados estão tabulados na tabela 2.

Tabela 2

Partida	Conversão (%)	Rendimento	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
A	25	0,052	495.202	159.079	3,11
B	51	0,086	455.178	103.781	4,39
C	75	0,102	490.448	210.174	2,33
D	100	0,131	510.722	260.894	1,96
E	150	0,194	871.458	194.801	3,37
F	84	0,235	605.453	137.967	4,39
1	26	0,0589	8.908	6.477	1,38
2	52	0,0852	12,393	9.592	1,29
3	77	0,1173	16.570	131.176	1,26
4	101	0,1416	21.387	17.397	1,23
5	151	0,1923	29.187	23.715	1,23
6	200	0,2752	41,043	32,203	1,27

[338] Pode ser visto que polímeros produzidos nas partidas 1-6 têm uma polidispersidade (M_w/M_n) relativamente estreita comparativamente com polímeros nas séries A-F. Isto indica que DEZ é um agente de translado de cadeia eficaz sob as condições de polimerização, enquanto que TSA não é. Polímeros preparados em um reator, especialmente em um reator tipo de laço, semi-batelada, ou de fluxo pistonado ou em dois ou mais de tais reatores conectados em série, de uma maneira a expor um sítio de catalisador ativo a pelo menos dois diferentes conjuntos de condições de reação, especialmente condições englobando diferenças em razão de monômero/comonômero, daí gerariam produtos de polímero tendo múltiplos blocos ou segmentos (interpolímeros em bloco inventivos). Esperar-se-ia que esses polímeros possuísem propriedades semelhantes a copolímeros em bloco puros e distinguíveis daqueles copolímeros aleatórios com teor bruto de comonômero semelhante.

Seleção de Catalisador/Agente de Translado Método 2

[339] As condições de polimerização de alta produtividade anteriormente divulgadas são substancialmente repetidas usando diversos catalisadores, cocatalisador, e agentes de translado de cadeia potenciais. A pressão do etileno é aumentada para 1,4 MPa (200 psi). Mais que 500 reações são realizadas. Os copolímeros de etileno/1-octeno resultantes são testados para M_n e PDI e a taxa de produção de polímero é comparada com taxas obtidas de um controle usando MMAO ao invés do agente de translado. As melhores composições são então selecionadas com base em uma combinação de maior redução de peso molecular (M_n), maior redução de PDI, e redução mínima (ou de fato aumento) na taxa de

polimerização. Combinações selecionadas mostrando os melhores resultados (ordenados segundo a redução em M_n) são apresentadas na tabela 3.

[340] Com referência à tabela 3, combinações adequadas de catalisador e agente de translado poderão ser selecionadas. Deve se enfatizado que as combinações preferidas de catalisador/agente de translado poderão em diferentes concretizações ser selecionadas com base no objetivo desejado, tal como a redução máxima em M_n ou melhoramento na taxa de produção acoplado com uma redução mais modesta no M_n . Adicionalmente, os resultados acima são baseados em um reator em batelada, enquanto que, na prática, o efeito, caso o haja, de usar condições de polimerização contínua também deverão ser consideradas ao selecionar a combinação final de catalisadores e agente(s) de translado.

Tabela 3

Partida	Catalisador	Agente de Translado	M _n Relativo	PDI Relativo	Taxa Relativa
7	A1	SA7	0,07	0,88	1,33
8	"	SA5	0,18	0,85	0,57
9	"	SA15	0,19	0,93	6,29
10	A2	SA19	0,27	0,73	0,18
11	A3	SA2	0,29	0,80	9,74
12	"	SA8	0,38	1,01	1,15
13	"	SA7	0,60	1,06	1,38
14	"	SA11	0,65	1,04	1,43
15	"	SA3	0,65	0,86	4,61
16	"	SA17	0,66	0,95	6,36
17	"	SA20	0,68	0,82	4,37
18	A4	SA9	0,52	1,12	2,32
19	"	SA7	0,53	1,07	0,91
20	"	SA11	0,59	1,11	2,47
21	"	SA14	0,69	1,07	2,12
22	"	SA18	0,69	1,10	3,6
23	"	SA12	0,70	1,07	0,97
24	"	SA5	0,93	0,95	0,81
25	A5	SA2	0,29	0,92	0,71
26	"	SA13	0,59	0,97	0,93
27	"	SA3	0,63	0,95	0,93
28	"	SA5	0,79	1,10	1,19
29	A6	SA	0,83	0,92	0,67
30	A7	SA	0,63	0,96	0,66
31	"	SA7	0,74	1,15	0,96
32	A10	SA14	0,54	1,10	1,14
33	"	SA10	0,59	1,10	0,77
34	"	SA5	-,74	1,01	0,72
35	"	SA16	0,82	1,05	2,62

Comparativos A-C, Exemplos 1-2, Reações de Polimerização em Solução Contínuas

[341] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em dois reatores autoclave controlados por computador conectados em série. Cada reator é equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-cteno, e hidrogênio (quando usado) são supridos a

um reator equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de enxague para as linhas de catalisador e cocatalisador e o agitador do reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada pelo uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componentes do catalisador são medidas usando bombas e fluxômetros de massa e são combinadas com o solvente de enxague do catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são envoltas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelletizadora resfriada a água.

O agente de translado (onde usado) é adicionado ao primeiro reator juntamente com o catalisador Al, cocatalisador 1, MMAO, e solvente (alcanos mistos (Isopar^{MR} E, comercialmente disponível da ExxonMobil Chemicals, Inc.) Condições operativas para os dois reatores são providas na tabela 4 e a tabela 5. Propriedades de polímeros são providos na tabela 6, tabela 7, tabela 8, e tabela 9, e na figura 9, figura 10, figura 11 e figura 12.

Tabela 4. Condições de Processo para Primeiro Reator de CSTR.

Ex.	Sol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	H ₂ cm ³ /min ¹	T °C	Cat.A1 ² Conc. Hf ppm	Cat.A1 Fluxo kg/h	Cocat. Conc. ppm	Cocat. Fluxo kg/h	MMAO Conc. ppm A1	MMAO Fluxo kg/h	SA Conc. ppm Zn ³	SA luxo kg/h	Conv. C ₂ H ₄ % ⁴	R-1 Partição % peso ⁵
A*	12,5	1,42	0,033	150	130	231	0,26	1709	0,31	123	0,28	13500	0	88,7	32
B*	11,5	"	0,050	0	125	"	0,075	"	0,090	"	0	"	0,141	81,0	"
C*	13,0	1,03	0,027	165	120	"	0,045	"	0,054	"	0,050	"	0	"	27
1a	12,0	"	0,30	0	"	"	0,043	"	0,051	"	0	"	0,089	"	"
1b	"	"	"	0	"	"	0,042	"	"	"	0	"	"	"	"
2	"	"	"	"	"	"	0,043	"	"	"	0	"	0,066	"	"

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ cm³ padrões/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)(α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila

³ o agente de translado de cadeia usado foi dietilzinco (DEZ). A solução de DEZ também continha 1-3 moles% de MMAO

⁴ conversão percentual de etileno intra-reator

⁵ Partição de R-1 é o peso por cento de polímero produzido no Reator 1

Tabela 5. Condições de processo Segundo Reator de CSTR

Ex.	Sol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	H ₂ cm ³ /min ¹	T °C	Cat.A1 ² Conc. Hf ppm	Cat.A1 Fluxo kg/h	Cocat. Conc. ppm	Cocat. Fluxo kg/h	MMAO Conc. ppm A1	MMAO Fluxo kg/h	Conv. C ₂ H ₄ % ³	R-2 Partição % peso ⁴
A*	13,0	1,47	1,8	120	130	231	0,34	1709	0,30	123	0,05	89	68
B*	12,0	"	2,2	0	125	"	0,072	"	0,10	"	0,05	91	"
C*	14,0	0,40	4,5	25,6	111	"	0,020	"	0,023	"	003	"	73
1a	"	"	4,7	0	120	"	0,026	"	0,0312	"	0,01	"	"
1b	"	"	"	0	105	"	0,015	"	0,018	"	"	"	"
2	15,0	"	"	"	110	"	"	"	"	"	"	"	"

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ cm³ padrões/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)(α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila

⁴ conversão percentual de etileno intra-reator

⁵ Partição de R-1 é o peso por cento de polímero produzido no Reator 2.

Tabela 6. Dados de Caracterização de Polímeros

Ex.	Reator 1 ¹			Produto de Reator Duplo				
	Dens. (g/cm ³)	I ₂ (dg/min)	Dens. (g/cm ³)	I ₂ (dg/min)	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	Mn _w (g/mol)	M _w /M _n
A*	0,937	1,1	0,8993	1,0	7,1	114.4000	25.900	4,4
B*	0,948	20	0,8986	3,8	5,9	74.200	44.500	1,7
C*	0,91	11	0,8757	8,9	15,0	115.100	31.100	3,7
1a	na ²	na ²	0,8781	14,1	10,0	78.800	35.400	2,2
1b	na ²	na ²	0,8774	10,1	9,8	82.000	42.700	1,9
2	na ²	na ²	0,8773	4,3	9,2	97.300	47.000	2,1

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ produto isolado do primeiro reator antes da produção iniciar no segundo reator

Na = não aplicável.

Tabela 7. Dados de Análise de Composição de Polímero por NMR de C¹³ e DMS

Ex.	Octeno Total (mol%)	Octeno Segmento Mole (mol%)	Octeno Segmento Duro (mol%)	Δ Octeno	G' (25°C) / G' (100°C)
A*	6,23	10,2	0,44	9,8	14,6
B*	6,93	10,9	0,5	9,4	7,5
C*	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd ¹	9,6
1a	^{16,5}	37,9	2,3	35,6	nd ¹
1b	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd ¹	16,5
2	16,8	34,7	2,0	32,7	nd ¹

¹ não determinado

Tabela 8. Dados de Caracterização de Polímeros por ATREF e DSC

Ex.	Pico ATREF (°C)	Solúveis ¹ (% p/p)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _m -T _c	T _g (°C)	Calor de Fusão (°C)
A*	96,4	55,9	110,7	125,9	15,2	-50,1	2,41
B*	93,3	13,2	103,2	121,9	18,7	-56,2	104
C*	71,8	55,5	90,2	104,9	14,7	-67,9	59,1
1a	65,8	25,3	86,7	103,6	16,9	-66,4	60,2
1b	66,0	25,2	80,3	99,14	18,9	-66,1	58,6
2	66,7	21,4	80,4	98,8	18,4	-66,3	59,7

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ peso percentual do polímero eluindo como a fração solúvel na análise por ATREF

Tabela 9. Dados de Caracterização de Polímeros

Ex.	Shore A	Módulo 100% (MPa)	DP (MPa)	Carga de Ruptura (MPa)	DP (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	DP (%)
A*	90	6,4	0,2	27,2	0,8	833	19
B*	20	5,6	0,2	34,0	1,7	1210	17
C*	45	0,1	0,1	0,2	0,1	29	190
1a	51	0,3	0,1	0,5	0,0	377	65
1b	nd ¹	0,3	0,1	0,6	0,2	676	162
2	59	0,8	0,1	1,8	0,2	596	–

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ nd = não determinado

[342] Os exemplos A e C são misturas físicas preparadas na ausência de um agente de translado de cadeia. O exemplo comparativo C é um interpolímero em dibloco preparado com CSA de dietilzinco, mas a diferença está no teor de 1-octeno dos dois blocos, reportado como Δ octeno, que é de apenas 9,3 e portanto a amostra não é exemplo da invenção. Os exemplos 1a, 1b e 2 são interpolímeros em bloco preparados sob as mesmas condições de reator do comparativo C, exceto que dietilzinco é usado como o agente de translado de cadeia. Os exemplos 1a e 1b diferem na temperatura de reator que foi de 120°C e 105°C, respectivamente. Estas amostras têm Δ octeno = 34,5, 34,1 e 32,1, respectivamente. Os resultados de caracterização de polímero para o comparativo C e os exemplos 1a, 1b e 2 estão contidos na tabela 6, tabela 7, tabela 8, e tabela 9 e figuras 9-12.

[343] A curva de ATREF para o comparativo C (figura 9) mostra um pico a 71,8°C e uma fração solúvel de 55,5 por cento. O traçado de GPC (figura 11) revela uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , ampla, de 3,7 para a amostra de polímero comparativa. DSC mostra uma diferença na temperatura de fusão e cristalização, $T_m - T_c$, de 14,7°C. Esses resultados

estão consistentes com as propriedades esperadas de uma mistura física de dois polímeros tendo densidades diferenciadas.

[344] A curva de ATREF para o exemplo 1a (figura 9) mostra um pico em 65,8°C com uma fração de purga de 25,3 por cento. O traçado de GPC (figura 11) revela uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , muito estreita, de 1,9 para esta amostra de polímero. DSC mostra uma diferença na temperatura de fusão e cristalização, T_m-T_c , de 18,9°C. Esses resultados estão consistentes com as propriedades esperadas de um copolímero em bloco.

[345] A curva de ATREF para o exemplo 1b (figura 9) mostra um pico em 66,0°C com uma fração de purga de 25,2 por cento. O traçado de GPC (figura 11) revela uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , muito estreita, de 1,9 para esta amostra de polímero. DSC mostra uma diferença na temperatura de fusão e cristalização, T_m-T_c , de 18,9°C. Esses resultados estão consistentes com as propriedades esperadas de um copolímero em bloco.

[346] A curva de ATREF para o exemplo 2 (figura 9) mostra um pico em 66,7°C com uma fração de purga de 21,4 por cento. O traçado de GPC (figura 11) revela uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , muito estreita, de 2,1 para esta amostra de polímero. DSC mostra uma diferença na temperatura de fusão e cristalização, T_m-T_c , de 18,4°C. Esses resultados estão consistentes com as propriedades esperadas de um copolímero em bloco.

[347] As propriedades de tração, mostradas na figura 12 e tabela 9, também revelam diferenças na mistura física do exemplo comparativo C e exemplos 1 e 2. Apesar de o ex. 1 e o

ex. comp. C terem Shore A semelhantes, o ex. 1 tem um alongamento na ruptura cerca de 10 vezes maior e cerca de duas vezes a carga de ruptura. Isto é importante para dar resistência a artigos acabados tais como películas. O ex. 2 tem um Shore A mais alto e exibiu carga de ruptura e alongamento na ruptura ainda mais altos.

[348] Outra característica adicional deste interpolímero em bloco inventivo é que ele exibiu uma característica de afinamento do fundido incomum. A um dado índice de fusão (I_2), algum as concretizações dos interpolímeros em bloco inventivos de materiais com alto teor de α -olefina têm pesos moleculares e valores de I_{10}/I_2 mais altos que interpolímeros em bloco com menor teor de α -olefina. A relação entre teores de I_{10}/I_2 e octeno é mostrada graficamente na figura 13. O exemplo comparativo B tem um $M_w = 74.200$ g/mol, $I_2 = 3,8$ dg/min, e $I_{10}/I_2 = 5,9$. Em comparação, o exemplo 1a tem $M_w = 78.800$, $I_2 = 14,1$ dg/min e $I_{10}/I_2 = 10$. O exemplo comparativo 1b tem um $M_w = 82.000$ g/mol, $I_2 = 10,1$ dg/min, e $I_{10}/I_2 = 9,8$, e o exemplo 2 tem $M_w = 97.300$, $I_2 = 431$ dg/min e $I_{10}/I_2 = 9,2$. Estes valores mais altos de I_{10}/I_2 indicam que o polímero sob altas tensões por cisalhamento flui muito mais prontamente que um interpolímero em bloco com baixo teor de octeno.

[349] Este fluxo aumentado é muito útil para revestimentos sensíveis à pressão que requerem fluxo fácil; este poderá também permitir o uso de polímeros de pesos moleculares mais altos na formulação de adesivos que poderá resultar em resistência à fluência e poder de retenção melhorados.

Mistura do Exemplo 2 com Óleo

[350] Misturas do exemplo 2 com óleo parafínico

hidrotratado, Paralux 6001 (comercialmente disponível da Chevron Texaco Global Lubricants) foram preparadas usando um misturador Haake.

Microscopia de Força Atômica

[351] Os comparativos A-C e o exemplo 1b foram estudados usando microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente ("tapping"). Amostras moldadas por compressão foram primeiramente polidas usando ultramicrotomo (Reichert-Jung Ultracut E) a 120°C perpendicularmente às placas próximo do centro da área de núcleo. Uma seção fina foi colocada sobre uma superfície de mica para formação de imagens por AFM usando um DI NanoScope IV, MultiMode AFM operando no Modo de Contato Intermitente com detecção de fase. A ponta foi ajustada a uma tensão de 6-7V e a razão de contato intermitente foi de 0,50 - 0,85. Pontas de nano-sensores foram usadas com parâmetros de ponta de: $L = 235 \mu\text{m}$, razão de ponta = 5-10 mm, constante de mola = 37 - 55 N/m, $F_0 = 164\text{-}188 \text{ kHz}$.

[352] As figuras 14a e 14c mostram imagens de AFM dos comparativos A e C a um aumento de aproximadamente 3.000 X. Estas imagens indicam uma separação em macrofase resultante da imiscibilidade de dois componentes de mistura físicos. O exemplo C indica um grau mais alto de incompatibilidade conforme evidenciado pelos domínios maiotres.

[353] A figura 14b mostra uma imagem de AFM do comparativo B com aproximadamente 3.000X de amplificação. Esta imagem indica uma morfologia consistente com um copolímero aleatório semicristalino.

[354] A figura 14d mostra uma imagem de AFM do exemplo 1b com aproximadamente 3000X de amplificação. Esta imagem mostra

uma morfologia separada em mesofase semelhante àquela do SBC exceto pela faixa de tamanho dos domínios observados; os domínios do exemplo 1b são muito maiores que aqueles do copolímero em bloco monodisperso com peso molecular semelhante. Um exemplo é mostrado de um polímero de SBC (28% p/p de estireno, 83 moles% de "buteno" no bloco B, $M_n = 64.000$ g/mol) com aproximadamente 30.000X de amplificação na figura 15.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

[355] Morfologias das amostras foram examinadas usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Folhas moldadas por compressão foram aparadas de maneira tal que seções pudessem ser coletadas antes da pele e do núcleo. As folhas aparadas foram criopolidas antes do manchamento removendo seções dos blocos a -60°C de maneira a evitar manchamentos das fases elastoméricas. Os blocos crio-polidos foram manejados com a fase vapor de uma solução de tetróxido de rutênio durante 3 horas à temperatura ambiente. A solução de manchamento foi preparada pesando 0,2 g de hidrato de cloreto de rutênio (III) ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) em uma garrafa de vidro com uma tampa roscada e adicionando 10 mL de hipoclorito de sódio a 5,25% ao jarro. As amostras foram colocadas no jarro de vidro usando uma calha de vidro tendo fita adesiva de dupla face. A calha foi colocada no vidro de maneira tal a suspender os blocos 1 polegada acima da solução de manchamento. Seções de aproximadamente 100 nanômetros de espessura foram coletadas à temperatura ambiente usando uma faca de diamante em um microtomo Leica EM UC6 e colocadas em grelhas de TEM virgens de malha 400 para observação. As imagens foram coletadas em uma JEOL E-1230 operada a uma

tensão de aceleração de 100 kV e coletadas em câmeras digitais Gatan 791 e 794. As imagens foram pós-processadas usando o Adobe Photoshop 7.0.

[356] A figura 16 mostra imagens de TEM do exemplo 2. Esta imagem mostra uma morfologia separada em mesofase semelhante àquela do SBC mostrado na figura 15. Entretanto, os domínios do interpolímero em bloco inventivo são muito maiores a despeito de seu M_n mais baixo.

[357] A figura 17 mostra imagens de TEM da mistura do exemplo 2 com 25% p/p de óleo. Esta imagem mostra uma morfologia separada em mesofase semelhante àquela do SBC mostrado na figura 15 exceto pelos maiores domínios.

Estudos Espectroscópicos

[358] Espectros de reflectância e transmitância foram coletados com uma esfera integradora Labsphere^{MR} (model 60MM RSA ASSY). Padrões de reflectância difusa Spectralon^{MR} foram primeiramente montados em ambas as aberturas de amostra e referência da esfera integradora e a correção da linha base foi realizada para a faixa espectral de 200-1200 nm. A largura da ranhura e a resolução espectral era de 2 nm e o espectro foi adquirido com 1 nm/ponto. O padrão Spectralon^{MR} foi então removido da abertura de amostra e a amostra de película foi montada na abertura de amostra segundo um ângulo de incidência de 90 graus com relação ao fecho da amostra. Nenhum material de fundo foi usado e a própria película proveu o único meio de reflectância de luz.

[359] As figuras 18 e 19 mostram espectros de reflectância e transmitância de películas moldadas por compressão do exemplo 2 com uma comparação de uma película moldada por compressão de AFFINITY[®] PL1280G (comercialmente

disponível da The Dow Chemical Company). Os antioxidantes fenólicos no material de AFFINITY[®] absorveram uma fração significativa da luz abaixo de 300 nm, mas afora isto a amostra exibe uma alta transmitância de 300 - 1000 nm. Em contraste com os espectros da película de material de AFFINITY[®], que exibe pouca ou nenhuma reflectância a través da faixa de comprimentos de onda medidos, a película do exemplo 2 exibe um pico de reflectância maior que 40% da reflectividade a 364 nm.

[360] Uma amostra do exemplo 2 foi dissolvida em xilenos quentes e reprecipitada em metanol para remover espécies absorveroras de UV. O espectro de reflectância de uma película moldada por compressão deste material é mostrada na figura 20. A amostra exibe um aumento na reflectividade pico de aproximadamente 65%.

[361] A figura 20 mostra os espectros de reflectividade das películas do exemplo 2 e da mistura do exemplo 2 com 25% p/p de óleo. A adição do óleo resulta em um deslocamento da reflectividade pico de 364 nm para aproximadamente 415 nm.

Misturas do Exemplo 2 com Exemplo Comparativo C

[362] Uma série de misturas foi formulada usando o exemplo 2 e o exemplo comparativo C. Amostras foram misturadas usando um misturador Haake. Detalhes da formulação estão listados na tabela 10. Os espectros de reflectância de películas moldadas por compressão das misturas mostradas na figura 22 revelaram que o comprimento de onda da reflectância pico foi afetado pela mistura. O pico deslocou-se de 364 nm na película do exemplo 2 puro para 715 nm com 38% de exemplo comparativo C; estas diferenças também são mostradas graficamente na figura 23.

Tabela 10. Misturas do Exemplo 2 com Exemplo Comparativo C

Mistura	Exemplo 2 (5 p/p)	Exemplo Comparativo C (% p/p)	Reflectância Pico (nm)
Ex.2	100	0	364
2C-9	91	9	423
2C-17	83	17	477
2C-23	77	23	510
ZC-27	73	27	571
ZC-38	62	38	715

Reflectância de Frações de TREF do Exemplo 2

[363] O exemplo 2 foi fracionado usando TREF em seis frações componentes (tabela 11). As frações secadas foram prensadas como películas finas, e os espectros de reflectância foram medidos (figura 24). O exemplo 2 não fracionado apresenta uma reflectância pico em 364 nm, e as frações 1-4 mostram todas uma reflectância pico em comprimentos de onda mais baixos.

Tabela 11. Frações de TREF do Exemplo Comparativo G

Fração	Temp.de Fracion.	Fração em Peso	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH Fundido (j/g)	Mol% Octano (NMR)	M _n (g/mol)	M _w / M _n
Purga	20	0,04	96,6	60,4	2,8	nm	22.800	3,5
Fração 1	20-60	0,46	96,5	77,5	47,1	18,5	39.600	1,9
Fração 2	60-65	0,24	9,3	81,1	61,2	13,7	42.300	2,0
Fração 3	65-70	0,15	100,2	84,0	73,4	11,1	55.400	1,7
Fração 4	70-75	0,07	102,6	87,8	84,8	9,0	54.200	1,7
Fração 5	75-80	0,00	107,5	92,7	88,1	nm	51.500	1,9

Nm = não medido

Exemplos 3 -12 Reações de Polimerização em Solução Contínuas

[364] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em dois reatores autoclave controlados por computador conectados em série. Cada reator é equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E, comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são supridos ao reator equipado com uma camisa para controle de

temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de enxague para as linhas de catalisador e cocatalisador e o agitador do reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada pelo uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componentes do catalisador são medidas usando bombas e fluxômetros de massa e são combinadas com o solvente de enxague do catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são envoltas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelletizadora resfriada a água.

[365] O agente de translado (onde usado) é adicionado ao

primeiro reator juntamente com o catalisador Al, cocatalisador 1, MMAO, e solvente (alcanos mistos (Isopar^{MR} E, comercialmente disponível da ExxonMobil Chemicals, Inc.).

[366] O comparativo D representa o material produzido no primeiro reator para os exemplos 3-9 e, daí, tem uma composição semelhante ao bloco duro daqueles exemplos. Os exemplos 3-5 têm composições em bloco semelhantes e razões de duros/moles (50/50) e diferem apenas no peso molecular. Os exemplos 4, 6, e 7 têm razões de duros/moles semelhantes (50/50) e foram produzidos a uma alimentação de CSA constante para dar pesos moleculares semelhantes, porém diferem no teor de octeno no segundo bloco. Os exemplos 4, 8 e 9 têm composições de bloco semelhantes mas diferem na razão de duros/moles (ex. 4 50/50, ex. 5 65/35, ex. 9 35/65). Os exemplos 4, 10 e 11 têm razões de duros/moles (50/50) e de alimentação de CSA semelhantes, mas diferem na composição do bloco duro. O exemplo comparativo E representa o material produzido no primeiro reator para o ex. 10 e daí tem uma composição semelhante ao bloco duro daquela amostra. O exemplo comparativo F representa o material produzido no primeiro reator para os exs. 11-12 e, daí, tem uma composição de bloco duro semelhante àquela do exemplo. O ex. 12 é semelhante ao ex. 11 e difere principalmente na razão de duros/moles (ex. 12 65/335).

[367] Condições operacionais completas para os dois reatores são providas na tabela 12 e tabela 13. As propriedades de polímeros são providas na tabela 14, tabela 15, tabela 16, e tabela 17 bem como na figura 25, figura 26, e figura 27. Adicionalmente, a figura 28 mostra o módulo de armazenamento (G') e $\tan \delta$ como uma função da temperatura

dos exemplos comparativos A, B e E, e exemplos 1b, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 12. Condições de Processo para Primeiro Reator de CSTR

Ex.	Sol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	T °C	Cat.A1 ² Conc. Hf ppm	Cat.A1 Fluxo kg/h	Cocat. Conc. ppm	Cocat. Fluxo kg/h	SA Conc. ppm Zn ³	SA Fluxo kg/h	Conv. C ₂ H ₄ % ⁴	R-1 Partição % peso ⁵
D*	14	1,44	0,38	120	89	0,203	600	0,244	10014	-140	90,8	100
3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	50
4	14	1,44	0,38	120	"	0,210	"	0,242	"	0,098	91,6	50
5	14	1,44	0,38	120,5	"	0,165	"	0,198	"	0,098	90,3	50
6	14	1,44	0,38	120	"	0,165	"	0,198	"	0,098	90,6	50
7	14	1,44	0,38	120	"	0,180	"	0,209	"	0,098	90,4	50
8	10	1	0,26	120,8	"	0,130	"	-0,157	"	0,098	89,7	65
9	18	1,87	0,48	120	"	0,230	"	0,277	"	0,098	89,8	35
E*	13	1,31	0,67	"	"	0,182	"	0,219	"	0,098	91	100
10	13	1,31	0,75	120,5	"	0,200	"	0,241	"	0,098	90,5	50
F*	16	1,65	0	120	"	0,235	"	0,283	"	0,098	90,5	100
11	16	1,65	0	124,8	"	0,257	"	0,309	"	0,098	90,4	50
12	21	2,13	0	125	"	0,350	"	0,400	"	0,098	90,5	65

¹ cm³ padrões/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)(α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila

³ o agente de translação de cadeia usado foi dietilzinco (DEZ). A solução de DEZ também continha 1-3 moles% de MMAO

⁴ conversão percentual de etileno intra-reator

⁵ Partição de R-1 é o peso por cento de polímero produzido no Reator 1.

Tabela 13. Condições de Processo Segundo Reator de CSTR

Ex.	Sol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	T °C	Cat.A1 ² Conc. Hf ppm	Cat.A1 Fluxo kg/h	Cocat. Conc. ppm	Cocat. Fluxo kg/h	MMAO Conc. ppm A1	MMAO Fluxo kg/h	Conv. C ₂ H ₄ % ³	R-2 Partição % peso ⁴
D*	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶
3	12	0,55	4,5	105	89	0,090	600	0,093	98	0,112	89,6	50
4	12	0,55	4,5	"	"	0,090	"	0,077	"	0,002	89	50
5	12	0,55	4,5	"	"	0,065	"	0,078	"	0,100	90,5	50
6	12	0,4	5,3	"	"	0,062	"	0,074	"	0,097	"	50
7	14	0,64	4,1	"	"	0,075	"	0,089	"	0,100	89,4	50
8	15,5	0,71	5,85	"	"	0,113	"	0,136	"	0,100	85	35
9	11	0,38	3,18	"	"	0,025	"	0,030	"	0,030	90,1	65
E*	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶
10	12	0,51	3,27	105	179	0,083	600	0,100	131	0,050	90	50
F*	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶	na ⁶
11	11	0,59	3,5	125,1	89	0,100	600	0,120	98	0,075	90,2	50
12	9	0,42	2,3	125	"	"	"	0,062	98	0,060	81	35

¹ cm³ padrões/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)(α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila

³ o agente de translado de cadeia usado foi dietilzinco (DEZ). A solução de DEZ também continha 1-3 moles% de MMAO

⁴ conversão percentual de etileno intra-reator

⁵ partição de R-1 é o peso por cento de polímero produzido no Reator 2

⁶ na = não aplicável.

Tabela 14. Dados de Caracterização de Polímeros

Ex.	Dens. (g/cm ³)	I ₂ (dg/min)	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	Mn _w (g/mol)	M _w /M _n	G' (25°C) / G' (100°C)
D*	0,9084	5,71	5,81	110.100	50.940	2,2	25,5
3	0,8778	4,18	8,78	94.040	47.570	1,96	9,2
4	0,8778	1,95	9,37	105.600	53.860	2,16	8,4
5	0,8754	0,78	11,25	137.700	67.520	2,09	7,9
6	0,8760	2,11	13,29	119.400	62.920	2,12	10,9
7	0,8707	1,30	8,63	116.900	60.860	2,19	7,9
8	0,8675	2,72	14,21	135.400	66.920	2,45	4,8
9	0,8901	0,60	7,43	121.600	62.170	2,49	11,6
E*	0,8871	2,18	5,97	87.810	41.220	2,31	77,2
10	0,8691	1,56	7,67	120.000	57.950	1,74	11,7
F*	0,9349	1,16	5,85	104.600	51.380	2,27	7,6
11	0,9082	0,74	7,99	112.800	49.900	2,35	5,0
12	0,9263	0,37	7,44	127.400	58.600	2,55	5,1

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ produto isolado do primeiro reator antes da produção iniciar no segundo reator.

Tabela 15. Análise de Composição de Polímeros por NMR de C¹³

Ex.	Octeno Total (mol%)	Octeno Segmento Mole (mol%)	Octeno Segmento Duro (mol%)	Δ Octeno
D*	4,1	na ¹	na ¹	na ¹
3	16,6	33,5	1,9	31,6
4	15,6	31,8	1,8	30,0
5	16,4	32,1	1,8	30,3
6	18,0	40,5	2,5	38,0
7	14,0	27,3	1,4	25,9
8	24,1	39,6	2,4	37,2
9	8,9	22,7	1,1	21,6
E*	7,8	na ¹	na ¹	na ¹
10	16,9	24,4	1,2	23,2
F*	0,46	na ¹	na ¹	na ¹
11	7,8	27,5	1,5	26,0

12	nd ²	nd ²	nd ²	nd ²
----	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

¹ na = não aplicável

² nd = não determinado.

Tabela 16. Dados de Caracterização de Polímeros por ATREF e DSC

Ex.	Pico ATREF (°C)	Solúveis ATREF ¹ (% p/p)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _m - T _c	T _g (°C)	Calor de Fusão (°C)
D*	73,0	25,3	87,5	102,1	14,6	-33,4	118
3	72,4	33,8	82,1	101,4	19,2	-68,3	54
4	73,6	37,0	80,2	98,7	18,6	-68,2	51
5	71,2	35,7	81,4	98,0	16,6	-68,5	51
6	72,4	39,5	80,9	98,4	17,5	-67,7	52
7	76,0	35,6	85,2	102,4	17,1	-68,8	56
8	76,0	37,7	78,3	104,1	25,8	-68,4	34
9	77,2	30,7	88,5	102,9	14,4	-68,3	81
E*	52,6	46,6	64,6	77,1	12,5	-45,2	76
10	48,4	41,4	59,4	71,8	12,5	-68,5	35
F*	98,2	16,3	113,1	125,2	12,2	nd ²	176
11	101,2	28,6	115,9	132,2	1,63	-67,0	119
12	101,2	21,6	116,8	132,6	15,8	-60,3	156

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ peso percentual do polímero eluindo como a fração solúvel na análise por ATREF

² nd = não determinado.

Tabela 17. Dados de Caracterização de Polímeros

Ex.	Shore A	Módulo 100% (MPa)	DP (MPa)	Carga de Ruptura (MPa)	DP (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	DP (%)
D*	93	7,51	0,09	27,9	1,9	740	42
3	62	1,63	0,08	3,1	0,9	447	138
4	65	1,46	0,07	3,5	0,6	514	44
5	62	0,85	0,03	2,6	0,3	585	20
6	58	0,42	0,05	0,5	0,0	227	60
7	69	1,41	0,06	4,4	0,2	623	27
8	nd ²	nd ²	nd ²	nd ²	nd ²	nd ²	nd ²
9	86	5,04	0,05	17,5	0,3	650	7
E*	89	4,65	0,04	22,6	1,8	750	28
10	56	1,67	0,05	5,9	0,9	669	34
F*	95	13,47	0,31	42,2	1,3	845	19
11	93	8,43	0,18	18,0	1,7	971	75
12	96	12,39	0,35	28,6	2,8	886	55

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ estimado do espectro de NMR de C¹³

² nd = não determinado.

[368] Os polímeros preparados de acordo com o processo da presente invenção são unicamente adequados para aplicações requerendo uma distribuição de peso molecular estreita e arquiteturas de polímeros em bloco. Exemplos onde particular utilidade é encontrada incluem adesivos em misturas compatibilizadas empregando poliolefinas termoplásticas (TPOs), elastômeros, e como modificadores de viscosidade para lubrificantes.

Exemplo Comparativo G, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/A11 + DEZ

[369] O exemplo comparativo G é um copolímero em multi-bloco de etileno/octeno preparado conforme descrito no pedido de patente U.S. n° de série 11/376.835, depositado em 15 de março de 2006, e pedido de patente U.S. n° de série 11/377.046 depositado em 15 de março de 2006, e pedido de

patente U.S. nº de série 11/376.956 depositado em 15 de março de 2006. Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/hora (2,70 lbs/hora), 1-cteno, e hidrogênio (quando usado) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de enxague para as linhas de injeção catalisador e cocatalisador 1 e o agitador do reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada pelo uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componentes do catalisador são dosadas usando bombas e fluxômetros de massa e são combinadas com o solvente de enxague do catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são envoltas com vapor e isoladas. A polimerização é

interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelletizadora resfriada a água. Os detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 18. Propriedades de polímeros selecionados são providas na tabela 19.

Tabela 18. Detalhes de Processo para Preparação de Copolímeros de Etileno/ α -Olefina

Ex	C ₈ H ₁₆	Solv	H ₂	T	Cat.A1	Fluxo	Cat.A11	Fluxo	Conc	Fluxo	Conc.	Fluxo	[CH ₄]	Taxa	Conv	Sólido	Efic.
.	6	.	cm ³ /min	°C	² ppm	Cat.A	³ ppm	o B2	.	o	Cocat	Cocat	/	Poli	.	s %	⁷
	kg/h	kg/h				1		kg/h	DEZ	DEZ	.	.	[DEZ]	⁵	%		
						kg/h			\$	kg/h	\$	kg/h	⁴	kg/h			
G	1,63	11,3	–	120	71,7	0,14	30,8	0,13	0,17	0,43	1743	0,26	419	1,64	89,6	11,1	118,3

comparativo, não é exemplo da invenção

¹ cm³ padrões/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)(α -naftaleno-2-diil(6-piridino-2-diil)metano)]háfnio dimetila

³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imono)zircônio dibenzila

⁴ razão molar intra-reator

⁵ taxa de produção de polímero.

⁶ conversão percentual de etileno intra-reator

⁷ eficiência, kg de polímero/g de Monde g M = g Hf + g Zr.

Tabela 19. Propriedades de Copolímeros em Bloco de de Etileno/ α -Olefinas

Ex.	Densidade g/cm ³	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de Fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área Pico CRYSTAF (%)
G		1,5	9,8	6,7	104.600	53.200	2,0	55	120	101	48	72	60

Dados de TREF e NMR

[370] A tabela 20 e a tabela 21 listam dados de TREF, DSC, IR, e NMR para o exemplo comparativo G.

Tabela 20. Frações do Exemplo Comparativo G

Temperatura de Fracionamento	ATREF T (°C)	Moles% Octeno (NMR)	T _m (°C)	Delta H Fundido (J/g)
60-65	70,5	12,6	106	45
65-70	73	12,2	108	48
70-75	77	11,7	111	51
75-80	81	10,5	113	57
80-85	84	9,8	115	68
85-90	88,5	7,0	119	83
90-95	82	5,2	123	110

Tabela 21. Composição de Como Pico de ATREF para Exemplo Comparativo G

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	Octano Mol% (NMR)	T _{ATREF}	Octano Mol% Pico TREF (IR)	FWHM IR área CH ₂	FWHM IR área CH ₃	FWHM IR razão de área CH ₂ /CH ₃
G*	0,8786	1,5	NA	82	11,4	77,5	61,0	0,841

Calibração do detector de infravermelho: 133,38 (Área CH₃/CH₂ FWHM) - 100,8

Cálculo do Índice de Bloco

[371] Com referência à figura 2, o cálculo dos índices de bloco é exemplificado para o Exemplo Comparativo G. Nos cálculos, é usada a seguinte equação de calibração:

$$\ln P = -237,8341/T_{\text{ATREF}} + 0,6390$$

onde P é a fração molar do etileno, e T_{ATREF} é a temperatura de eluição ATREF. Adicionalmente, são usados os seguintes parâmetros:

Parâmetro	Valor	Explicação
T_A	372,15	Temperatura de eluição de TREF analítico (°K) do segmento duro
P_A	1,000	Fração molar de etileno no segmento duro
P_{AB}	0,892	Fração molar de etileno m todo o polímero
T_{AB}	315,722	Temperatura de eluição por TREF analítico equivalente (°K) para todo o polímero de todo o conteúdo de polímero de etileno.

[372] A tabela 22 dá detalhes dos cálculos para o exemplo comparativo G. A média ponderal do índice de bloco, ABI, para o exemplo comparativo G é 0,531, e a raiz quadrada da soma dos desvios quadrados ponderais ("weighted square deviations") após a média ponderal é 0,136. A soma parcial de ponderais com fração BI maiores que zero (vide nota abaixo) é 0,835.

Tabela 22. Cálculos de Índice de Bloco Fracional (BI) para Exemplo Comparativo G

Fração #	Peso Recuperado (g)	Temp. Eluição ATREF (°C)	Fração Molar Etileno (NMR)	Fração em Peso Recuperada	Temp. Equiv. Aleatória de ATREF para Fração em Peso de etileno por NMR (°K)	Fração Molar Equiv. Aleatória de Etileno para temp. ATREF	Índice de Bloco Fracional Baseado em Fórmula de Temp.	Índice de Bloco Fracional Baseado em Log _e da Fórmula de Fração Molar	Índices de Bloco Fracional Ponderal	Desvio Quadrado Médio Ponderal em torno da Média Ponderal (Nota 2)
Nome da Variável da Tabela		T_X	P_X	w_i	T_{X0}	P_{X0}	BI_i	w_i	$w_i * BI$	$w_i * (ABI) BI$
1	4,0402	(Nota 1)	0,859	0,165	(Nota 1)	(Nota 1)	0	0	0	(Nota 1)
2	1,9435	340	0,873	0,106	307	0,941	0,659	0,659	0,070	0,0017
3	0,7455	343,5	0,883	0,041	312	0,948	0,622	0,622	0,025	0,0003
4	1,0018	346	0,882	0,054	311	0,953	0,676	0,676	0,037	0,0011
5	2,3641	350	0,896	0,128	318	0,960	0,607	0,607	0,078	0,0007
6	4,1382	354	0,895	0,335	317	0,968	0,684	0,684	0,154	0,0052
7	3,5981	357	0,902	0,195	320	0,973	0,665	0,665	0,130	0,--35
8	1,2280	361,5	0,930	0,067	334	0,981	0,470	0,470	0,031	0,0003
9	0,3639	365	0,948	0,020	343	0,987	0,357	0,357	0,007	-,0006
									ABI	
	18,4233	Peso Total		1,000	Verificação de Normalização		Somam Ponderais		0,531	0,0135

Nota 1: A fração #1 não cristaliza no ATREF analítico e é assinalada $BI_1 = 0$

Nota 2: Os desvios quadrados ponderais em torno da média ponderal usa apenas $BI_1 > 0$.

[373] O índice de bloco médio ponderal, ABI, para o exemplo 2 é 0,26, e a raiz quadrada da soma dos desvios quadrados ponderais em torno da média ponderal é 0,33 (tabela 23).

Tabela 23. Dados de Fracionamento por TREF para o Exemplo Inventivo 2

Exemplo Inventivo 2

Temp. de Fracion.	Peso Fração Recuperada	T. ATREF (°C)	Octeno Mol% (NMR)	T _m (°C)	DeltaH Fundido (J/g)	Índice de Bloco Fracional
20	0,04	20	NM	96,6	2,8	
20-60	0,56	64,5	18,5	96,5	47,1	0,18
60-65	0,24	68,5	13,7	99,2	61,2	0,46
65-70	0,15	70	11,1	100,2	73,4	0,33
70-75	0,07	72,5	9,0	102,6	84,8	0,23
75-80	0,001	78,5	NM	107,5	88,1	
Índice de Bloco Médio Ponderal						0,55
Raiz quadrada da soma de desvios quadrados ponderais em torno da média ponderal						0,65

[374] A figura 29 compara os espaçamentos de domínio medidos às previsões para um dibloco monodisperso com a mesma composição global e M_n . Os valores medidos foram determinados a partir de imagens de TEM e os espaçamentos de domínio são a distância de repetição média, ou periodicidade, entre dois sucessivos domínios duros ou moles. Os espaçamentos de domínio previstos foram determinados usando a equação Y com $C_\infty = 8$, $M_{\text{ligação}} = 14$ g/mol, e $k_\alpha = 0,00324$. O valor de M_n determinado por GPC foi usado para o peso molecular da cadeia principal, M_{bb} . O peso molecular absoluto foi calculado como $M_{abs} = M_n * (1 - x_{C8} + 4 * x_{C8})$ onde x_{C8} é a fração molar global de octeno. A figura 29 mostra que os espaçamentos de domínio medidos são muito maiores que os espaçamentos esperados para um dibloco monodisperso com o mesmo valor de peso molecular médio numérico, M_n . A tabela 24 mostra os valores medidos e

previstos.

Tabela 24. Tamanhos de Domínio Medidos e Calculados

Exemplo	D _{sp} (TEM, nm)	D _{spL} (PDI=1, nm)
1a	103	36,6
2	136	43,5
3	114	43,1
4	163	54,9

[375] Conforme discutido acima, os interpolímeros em bloco compreendem segmentos duros e segmentos moles. Os segmentos moles poderão estar presentes em um interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso. Por outro lado, os segmentos duros poderão estar presentes segundo uma faixa semelhante à acima. A percentagem em peso de segmentos moles (e, portanto, a percentagem em peso de segmentos duros) poderá ser medida por NMR.

[376] Conforme demonstrado acima, concretizações da invenção provêem uma nova classe de interpolímeros de etileno e α -olefina. Os interpolímeros em bloco são caracterizados por um índice de bloco médio maior que zero, preferivelmente maior que 0,2. Devido às estruturas de blocos, os interpolímeros em bloco possuem uma combinação única de

propriedades ou características não vistas em outros copolímeros de etileno/ α -olefina. Ademais, os interpolímeros em bloco compreendem diversas frações com diferentes índices de bloco. A distribuição de tais índices de bloco tem um impacto nas propriedades físicas globais dos interpolímeros em bloco. É possível modificar a distribuição dos índices de bloco ajustando as condições de polimerização, possibilitando assim as habilidades do projetista em preparar sob medida os polímeros desejados. Tais interpolímeros em bloco têm muitas aplicações de uso final. Por exemplo, os interpolímeros em bloco poderão ser usados para fazer misturas de polímeros, fibras, películas, artigos moldados, lubrificantes, óleos básicos, etc. Outras vantagens e características tornar-se-ão aparentes àqueles entendidos no assunto.

[377] Conquanto a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não deverão ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização única é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições e métodos incluem numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas não enumerados aqui. Diversas variações e modificações das concretizações descritas existem. O método para fazer as resinas é descrito como compreendendo um número de atos ou etapas. Estes atos ou etapas poderão ser praticados em qualquer sequência ou ordem, salvo indicação em contrário. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deverá ser entendido como aproximado, independentemente de constarem

ou não as expressões "cerca de" ou "aproximadamente" conforme usadas para descrever o número. Pretende-se que as reivindicações apenas cubram todas essas modificações e variações conforme caindo dentro da abrangência da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero de etileno- α -olefina compreendendo dois ou mais blocos intramoleculares compreendendo propriedades químicas ou físicas diferenciadas e tendo uma diferença no teor percentual molar de α -olefina maior que 20%, os ditos blocos intramoleculares sendo identificados por possuírem uma distribuição de peso molecular mais provável com base nas condições de formação do polímero de cada interpolímero em bloco, sendo que o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina é identificado por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de 1,4 a 2,8 e por um índice de bloco médio maior que zero e até 1,0; e sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é separado em mesofases, onde o copolímero em bloco de etileno/ α -olefina compreende domínios, tendo estes domínios dimensões menores na faixa de 40 nm a 300 nm.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser estireno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação destes.

3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de a diferença em teor percentual molar de α -olefina entre os blocos intramoleculares ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta(\text{percentual de comonomero}) \geq A/(M_n)^{0,5}$$

onde M_n é o peso molecular médio numérico de todas as moléculas em unidades de g/mol.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o comonômero ser propileno e A ser maior que ou igual a 9187, maior que ou igual a 10100; maior que ou igual a 10560, e poderá também ser maior que ou igual a 11010, maior que ou igual a 11480, e maior que ou igual a 11935.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o comonômero ser octeno e A ser maior que ou igual a 4524; maior que ou igual a 4977; maior que ou igual a 5203, e poderá também ser maior que ou igual a 5425, maior que ou igual a 5656, e maior que ou igual a 5880.
6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco de etileno/ α -olefina compreender domínios tendo uma dimensão menor na faixa de 50 nm a 250 nm, e na faixa de 60 nm a 200 nm.
7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco de etileno/ α -olefina ter sido moldado por compressão.
8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina ter um peso molecular maior que 250 g/mol.
9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de o M_w/M_n ser de 1,7 a 2,8.
10. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de o conteúdo de etileno ser maior que 50 mol por cento.
11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco

exibir um espectro de reflexão que alcança um valor de pelo menos 10 por cento dentro da região de luz infravermelha, visível ou ultravioleta.

12. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a composição de interpolímero em bloco, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 11.

13. Artigo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender uma película, um artigo moldado, jóias, um brinquedo, um artigo ótico, um artigo decorativo, ou combinações destes.

14. Artigo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de o artigo ótico compreender um material de gap de energia ("band gap") fotônico onde a razão do índice de refração dos segmentos tendo uma diferença no teor percentual molar de α -olefina ser de 1,00 a 1,09 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda situado dentro de uma faixa de comprimentos de onda de 100 nm a 10 μ m.

15. Processo para a polimerização de etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, para formar um copolímero em bloco, conforme definido na reivindicação 1 e compreendendo duas regiões ou segmentos da composição ou propriedades de polímero diferenciadas, dito processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

- 1) contatar um monômero ou uma mistura de monômeros polimerizável por adição sob condições de polimerização por adição em um reator ou zona de reator com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização de olefina e um cocatalisador e definido pela formação de cadeias de polímeros a partir do dito monômero ou monômeros;
- 2) transferir a mistura reagente para um segundo reator ou

zona de reator e adicionar um ou mais reagentes, catalisadores, monômeros ou outros compostos antes de, simultaneamente com ou após a dita transferência; e

3) causar que ocorra polimerização no dito segundo reator ou zona de reator de maneira a formar cadeias de polímero que seja diferenciadas das cadeias de polímero formadas na etapa 1);

sendo que o dito processo compreende ainda a adição de um agente de translado de cadeia à mistura reagente antes, durante ou após a etapa 1) de maneira tal que pelo menos algumas das moléculas do polímero resultante na etapa 3) compreendam dois ou mais blocos ou segmentos quimicamente ou fisicamente distinguíveis, sendo que o copolímero em bloco é separado em mesofases.

1/23

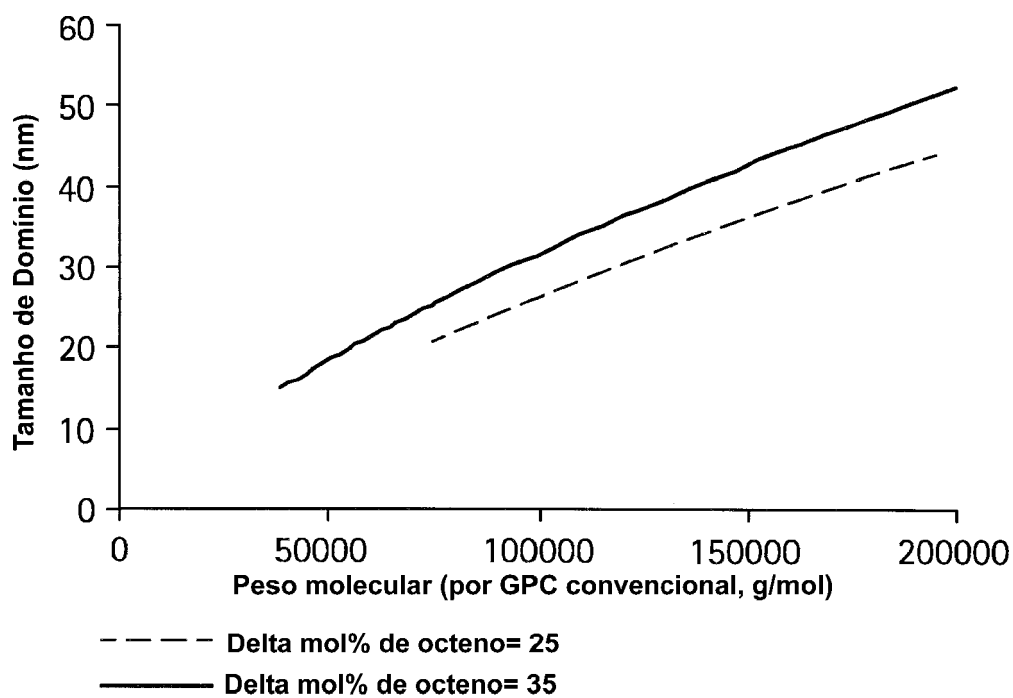


FIG.1

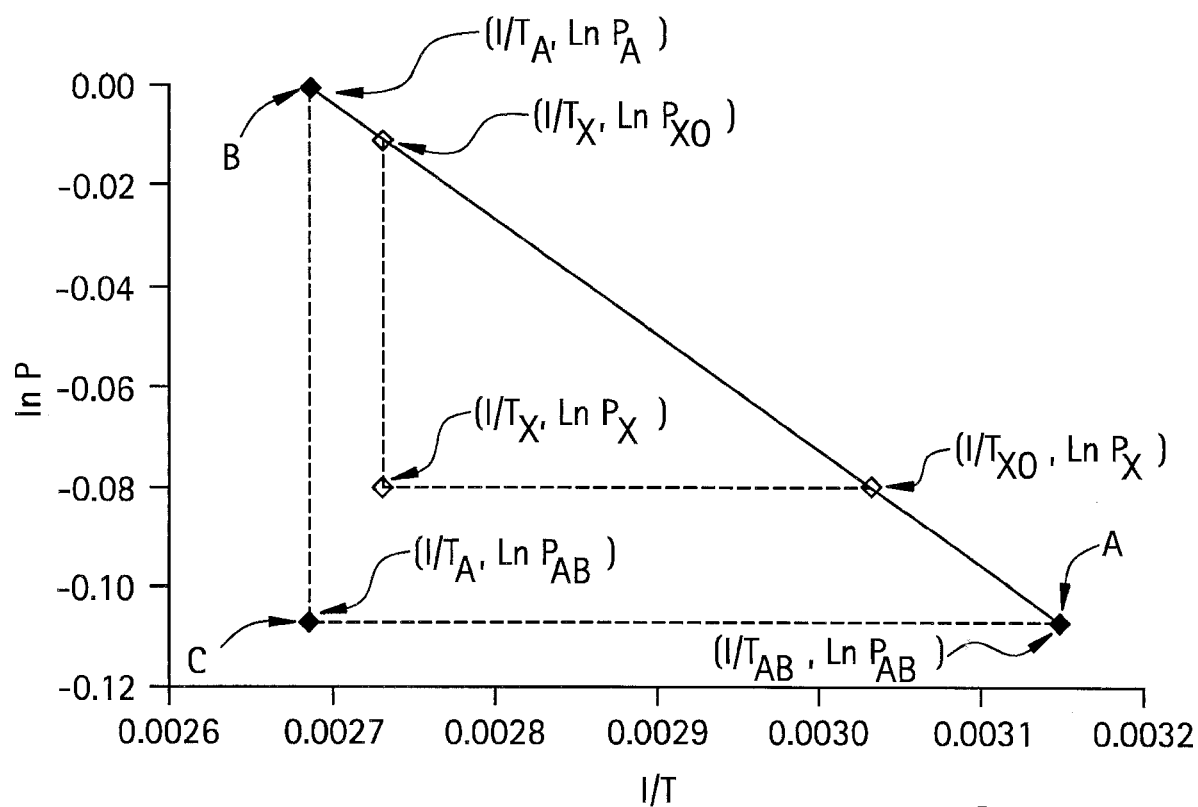


FIG.2

2/23

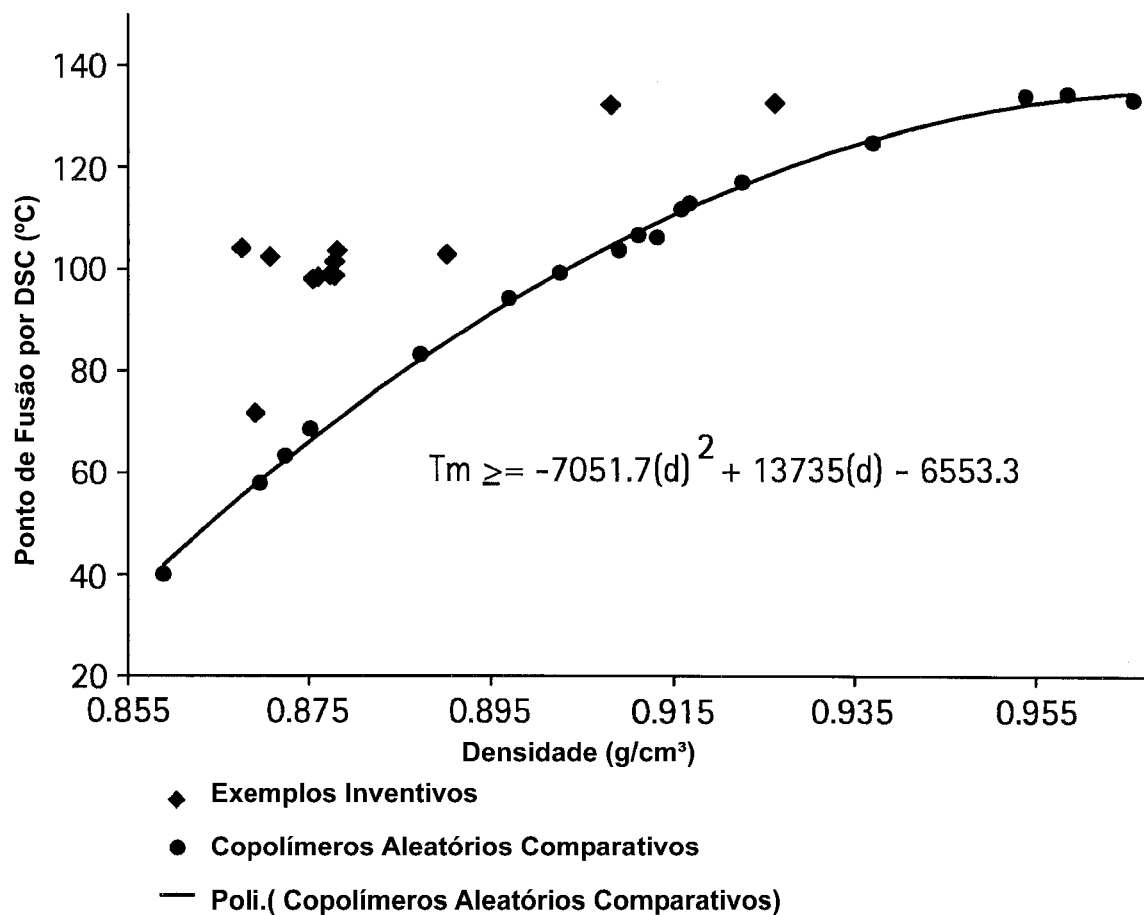


FIG.3

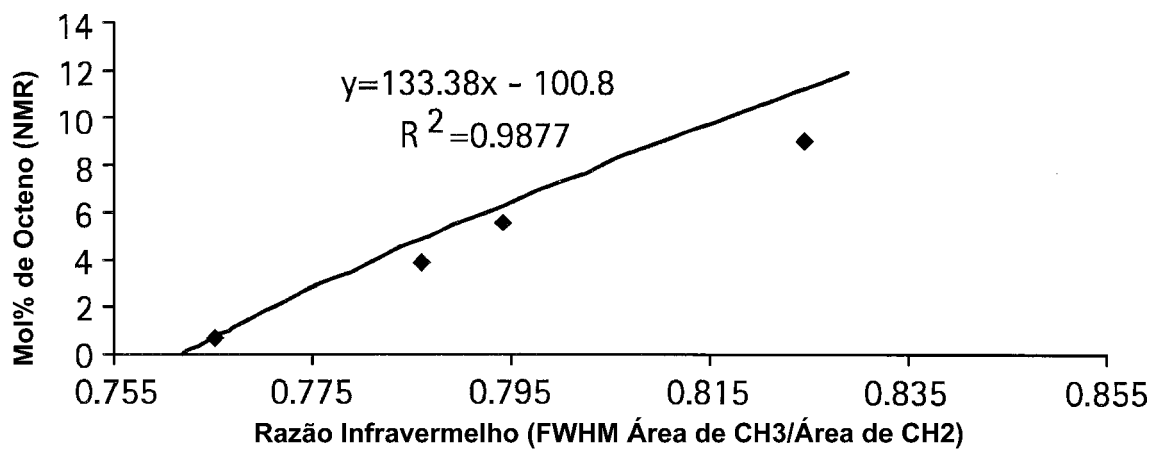


FIG.4

3/23

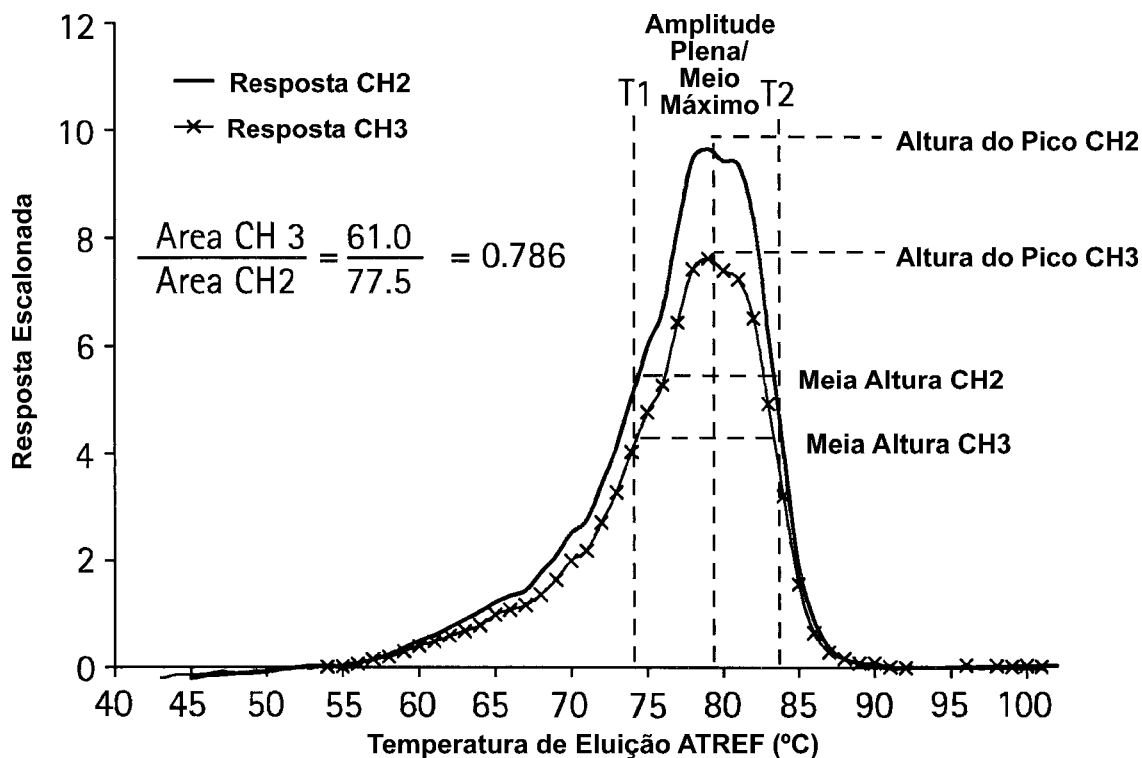


FIG.5

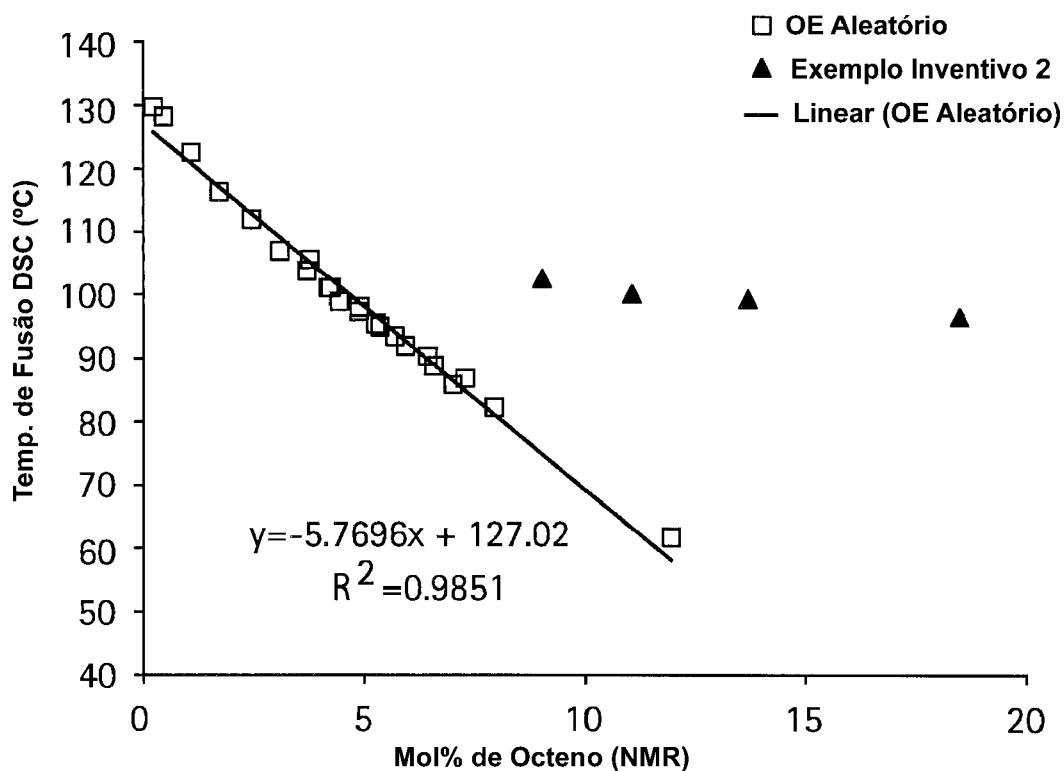


FIG.6

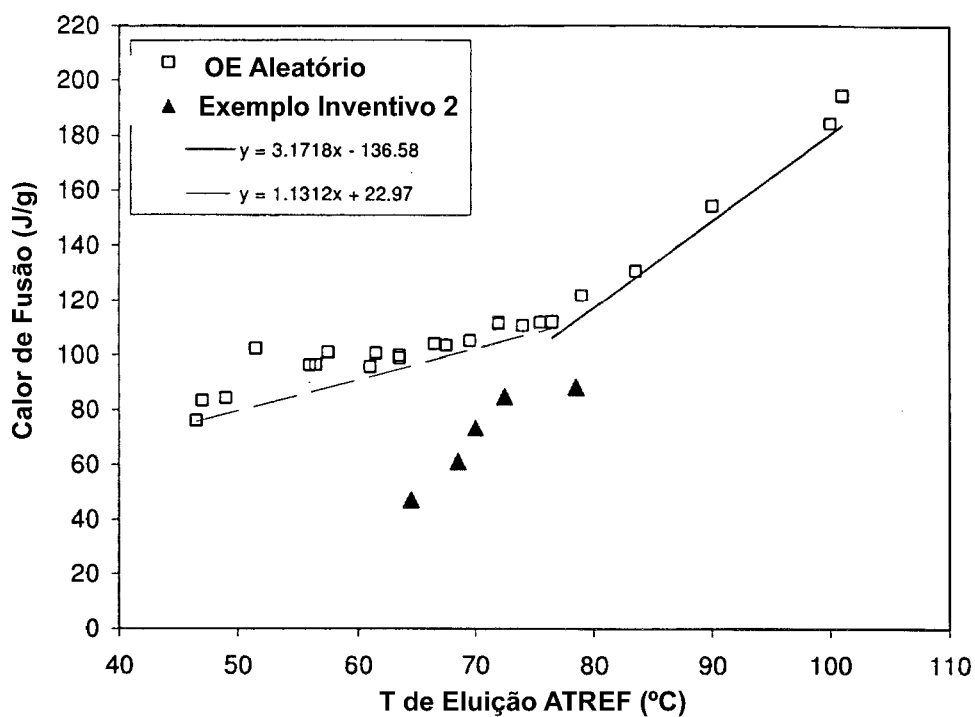


FIG. 7

Esquema para síntese dos interpolímeros em bloco inventivos

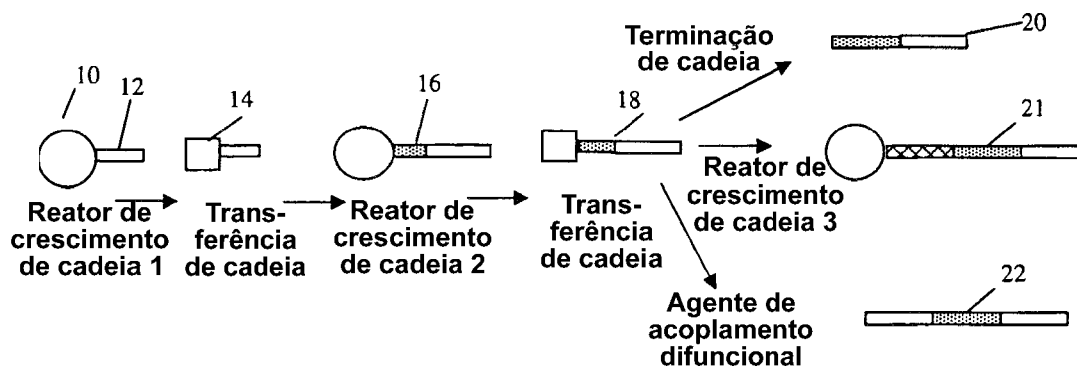


FIG. 8

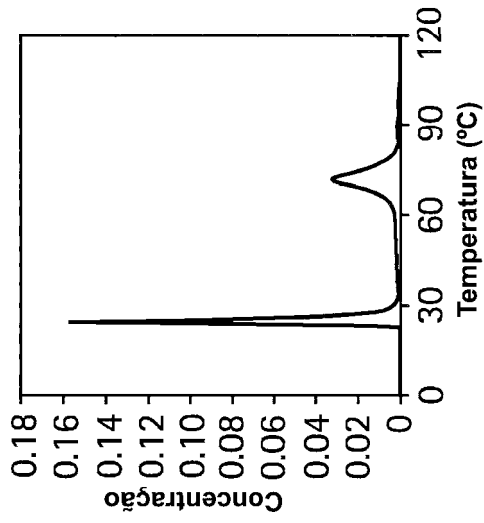


FIG.9C

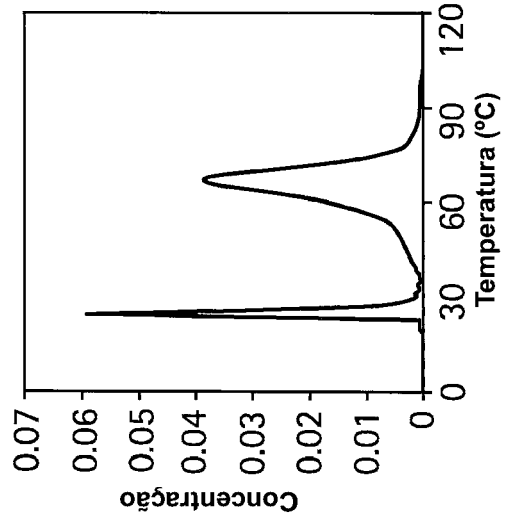


FIG.9F

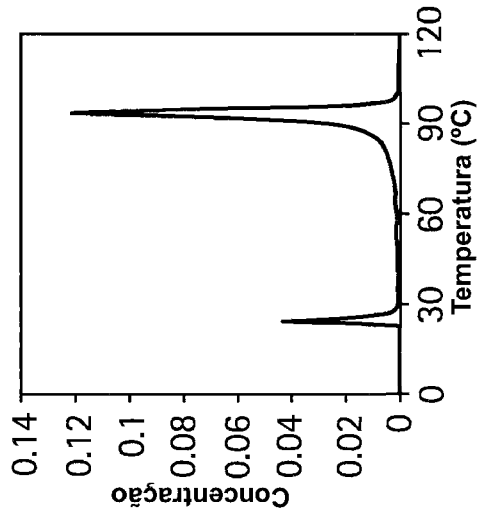


FIG.9B

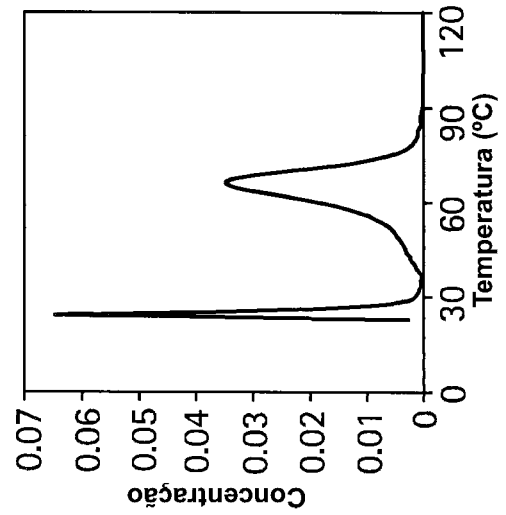


FIG.9E

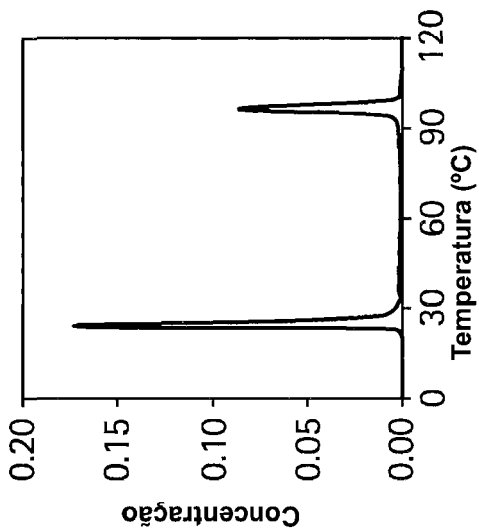


FIG.9A

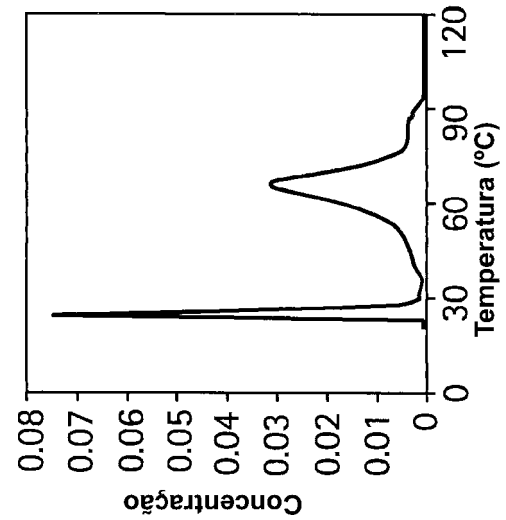
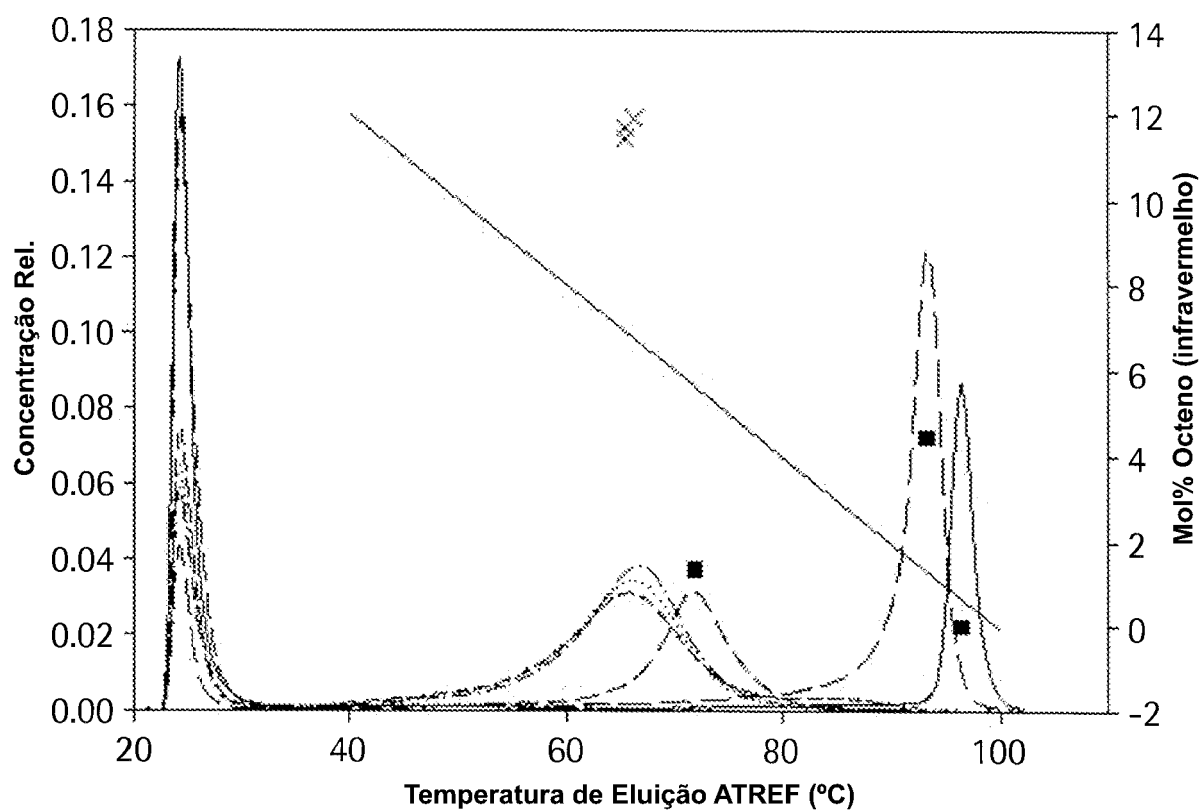


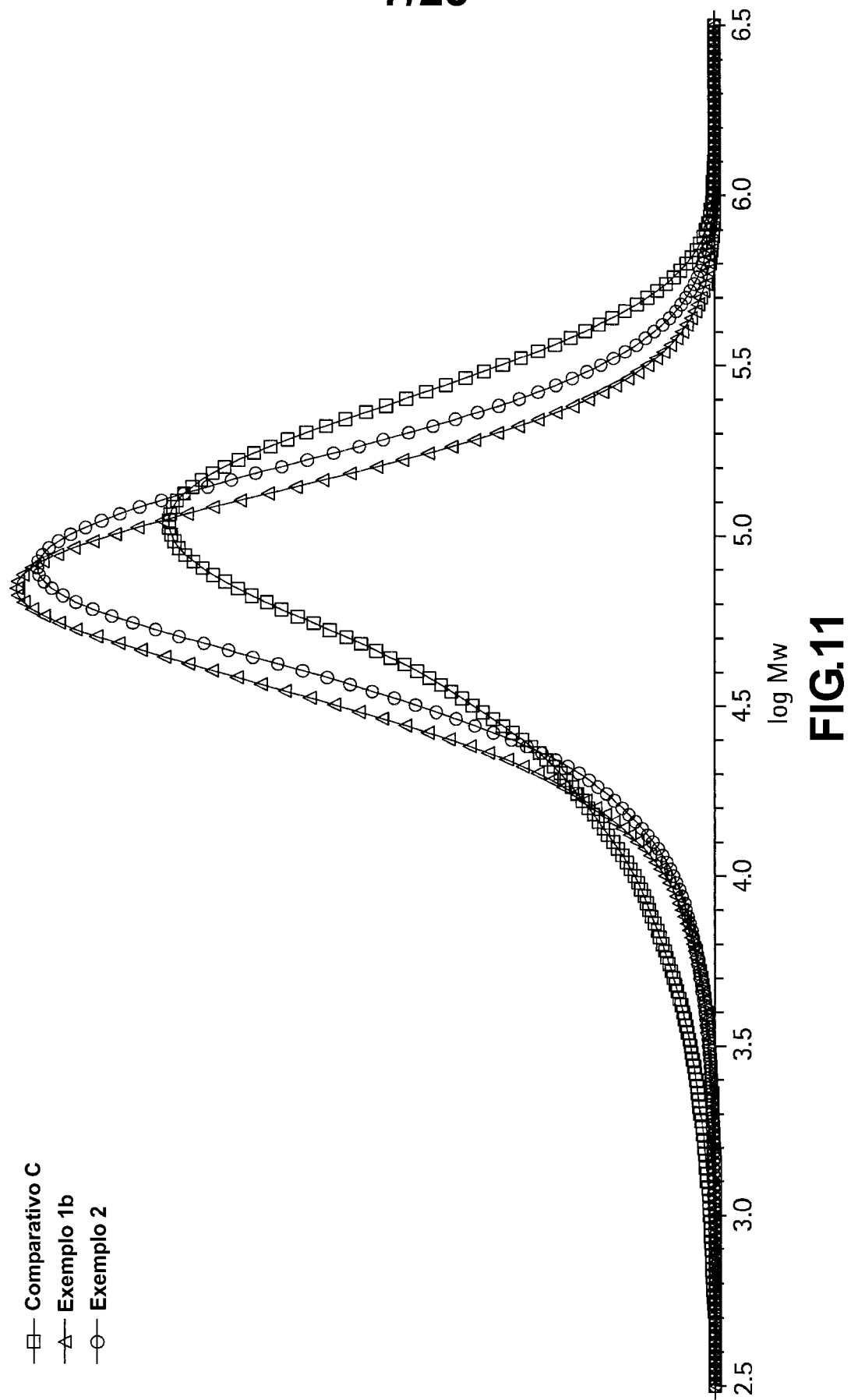
FIG.9D

6/23



- Exemplo comparativo A*
- ——— Exemplo comparativo B*
- — — — Exemplo comparativo C*
- - - - - Exemplo inventivo 1a
- Exemplo inventivo 1b
- · - · - · Exemplo inventivo 2
- Copolímero aleatório: Mol% de comonômero = $-0,2013T + 20,07$
- Mol% de comonômero Ex. A*, B*, e C*
- × Mol% de comonômero Ex. 1a, 1b, e 2

FIG.10



8/23

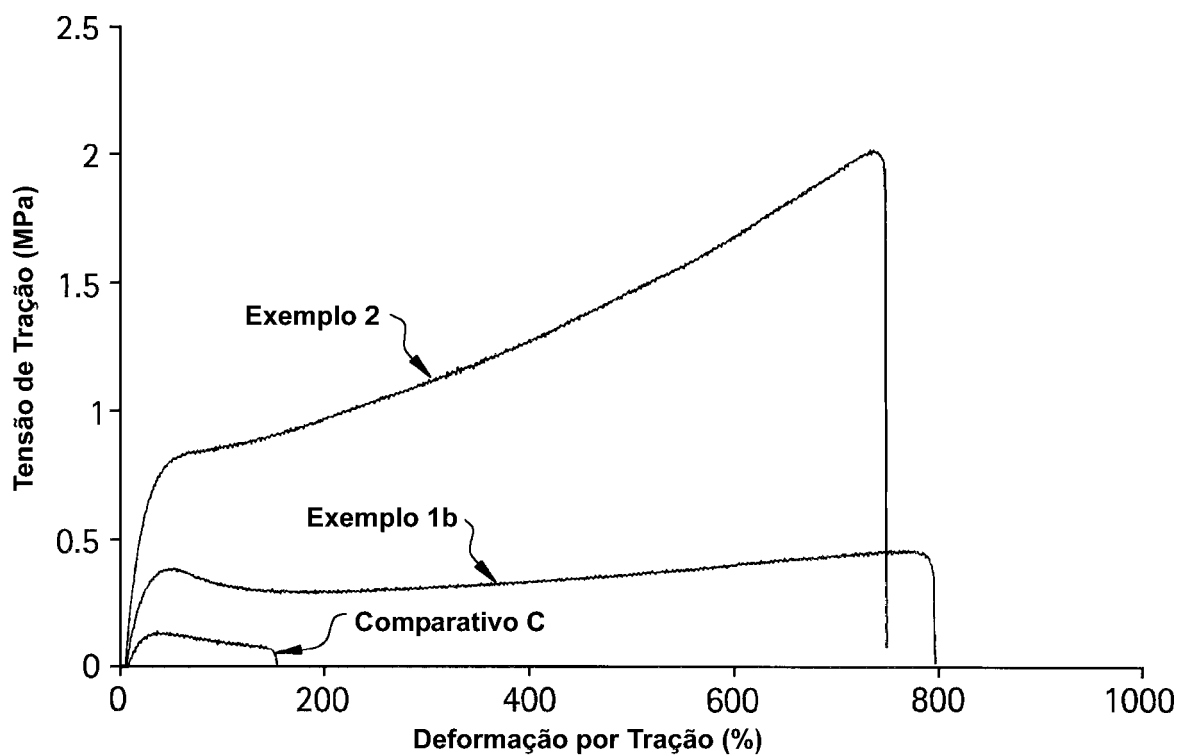


FIG.12

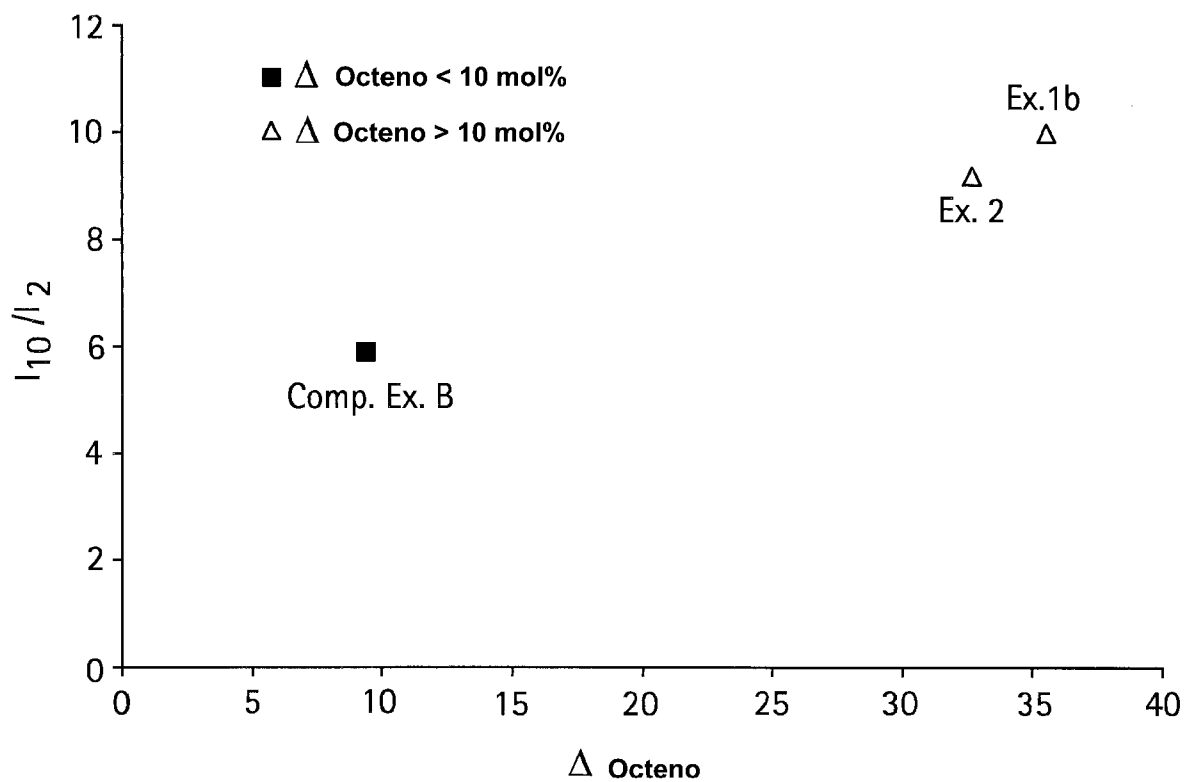


FIG.13

9/23

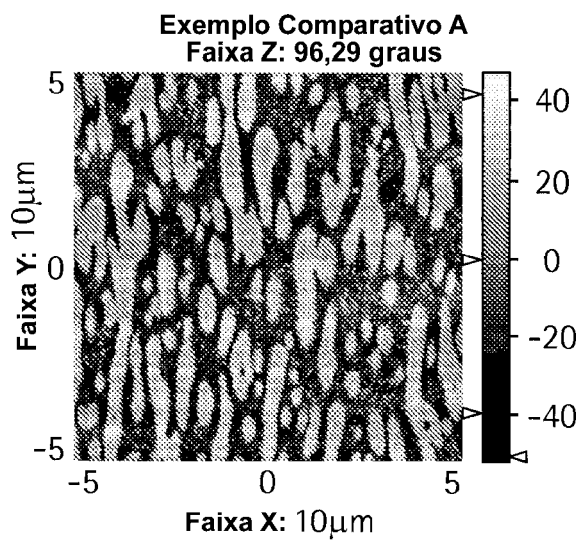


FIG.14A

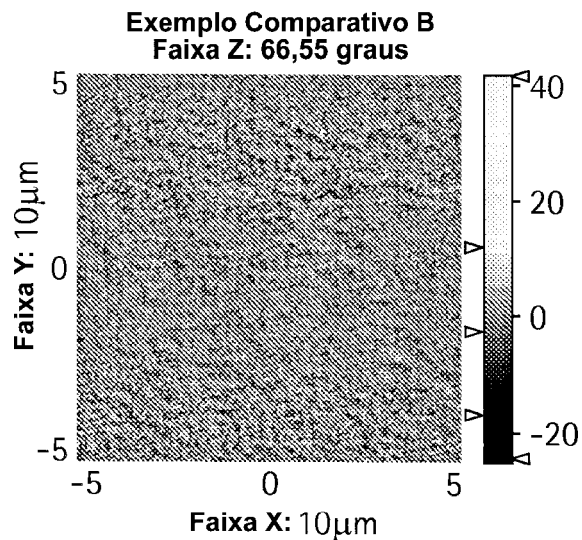


FIG.14B

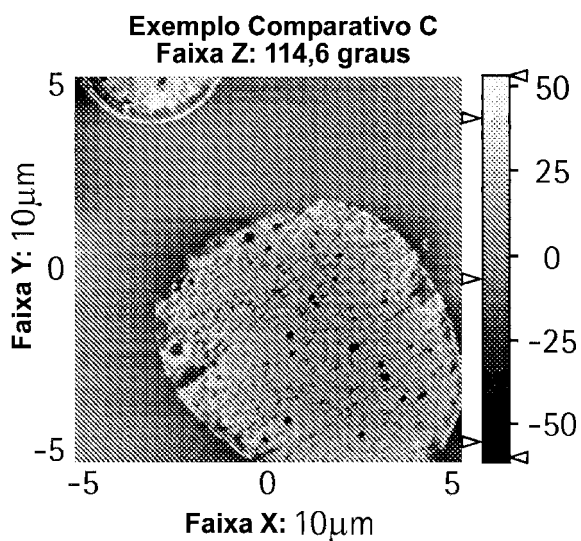


FIG.14C

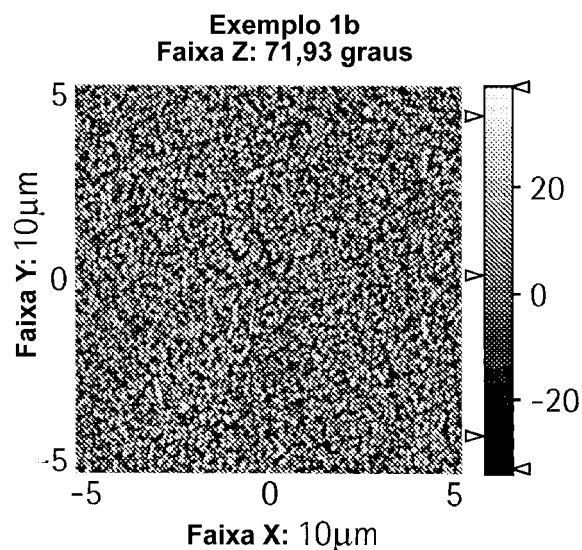


FIG.14D

10/23

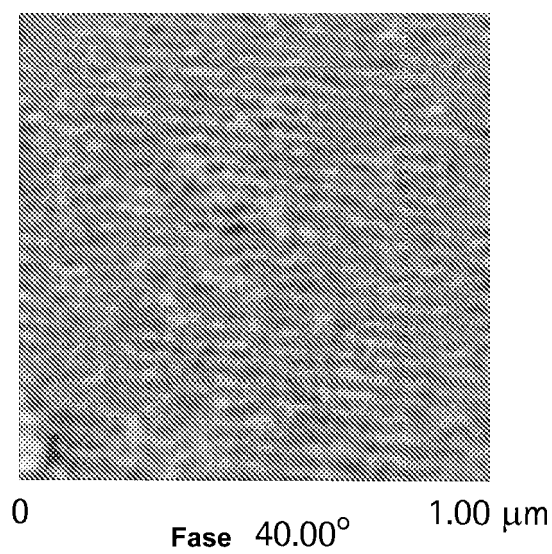
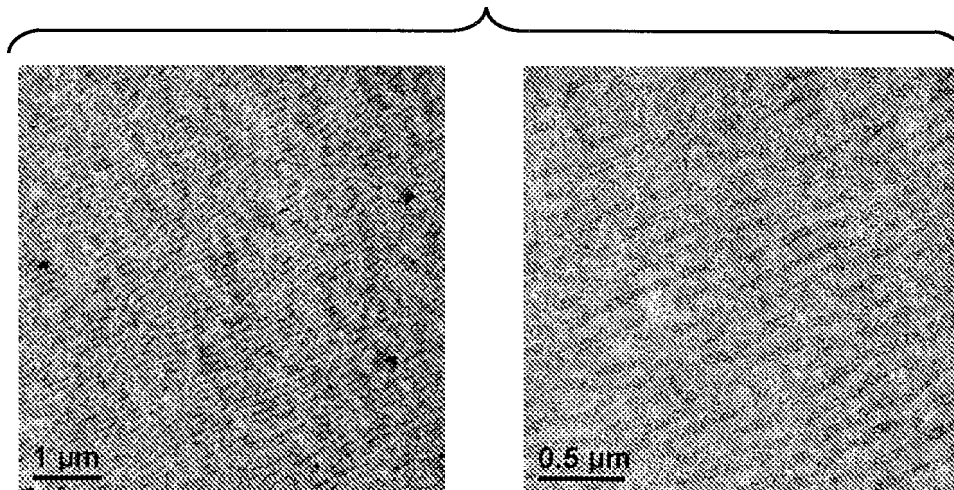


FIG.15

FIG.16

Imagens TEM do Exemplo 2



11/23

Imagens TEM do Exemplo 2 + 25% de óleo

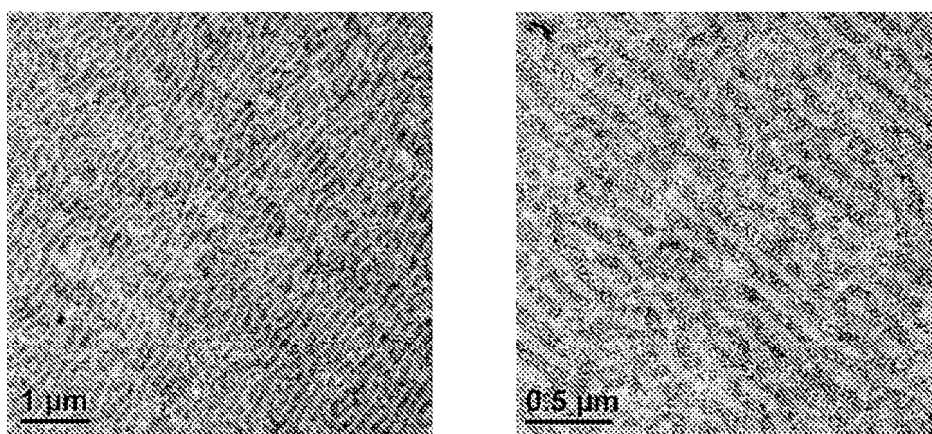


FIG.17

Medições de Transmitância para polímero AFFINITY® PL1280G e Exemplo 2.

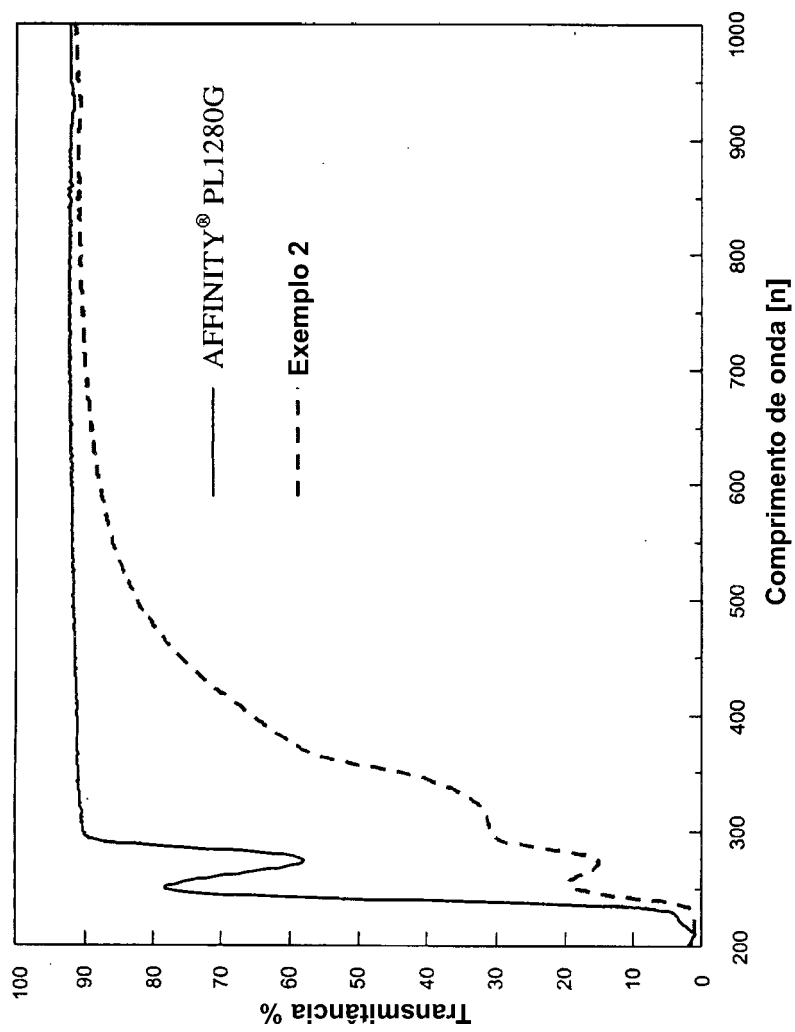


FIG.18

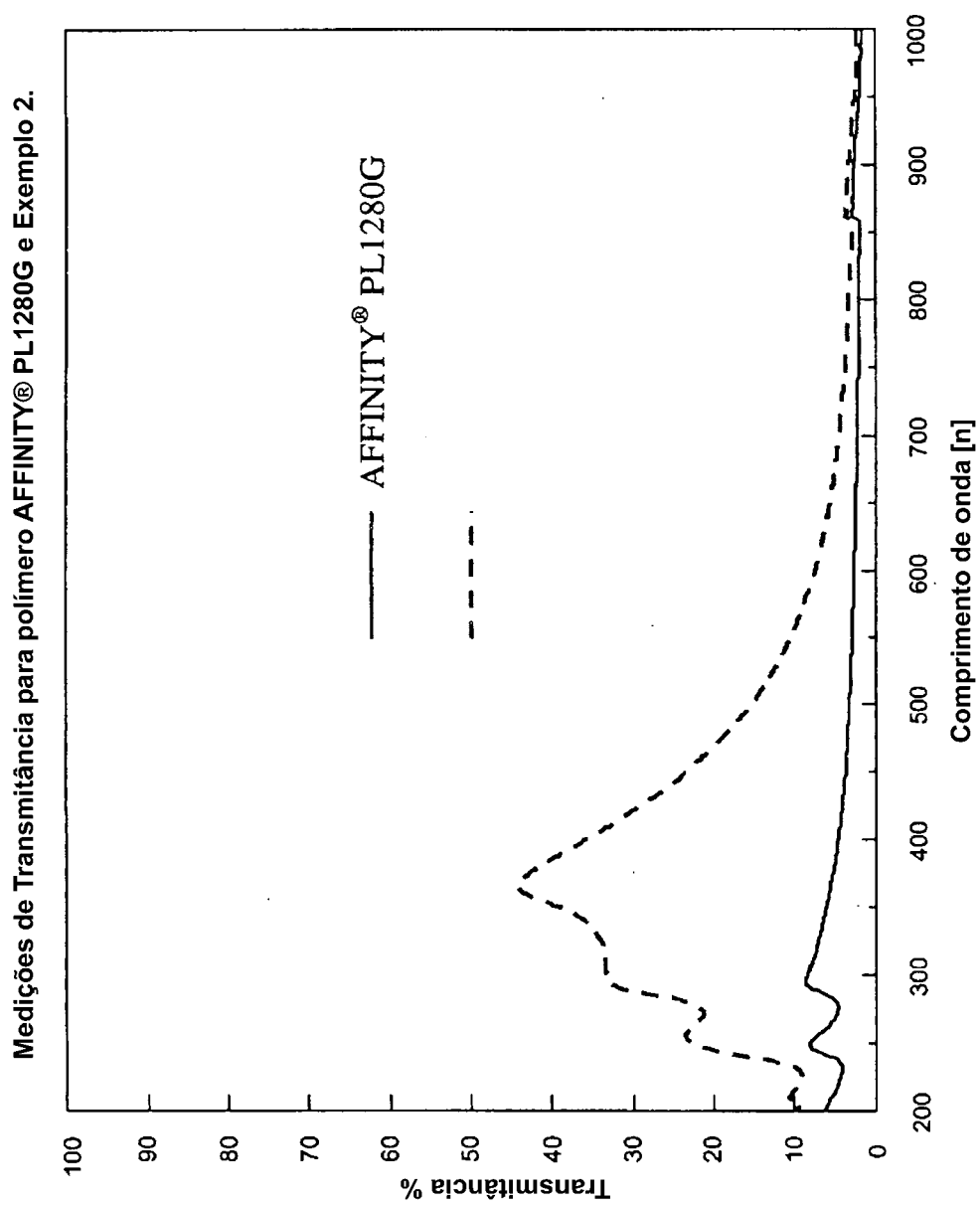


FIG.19

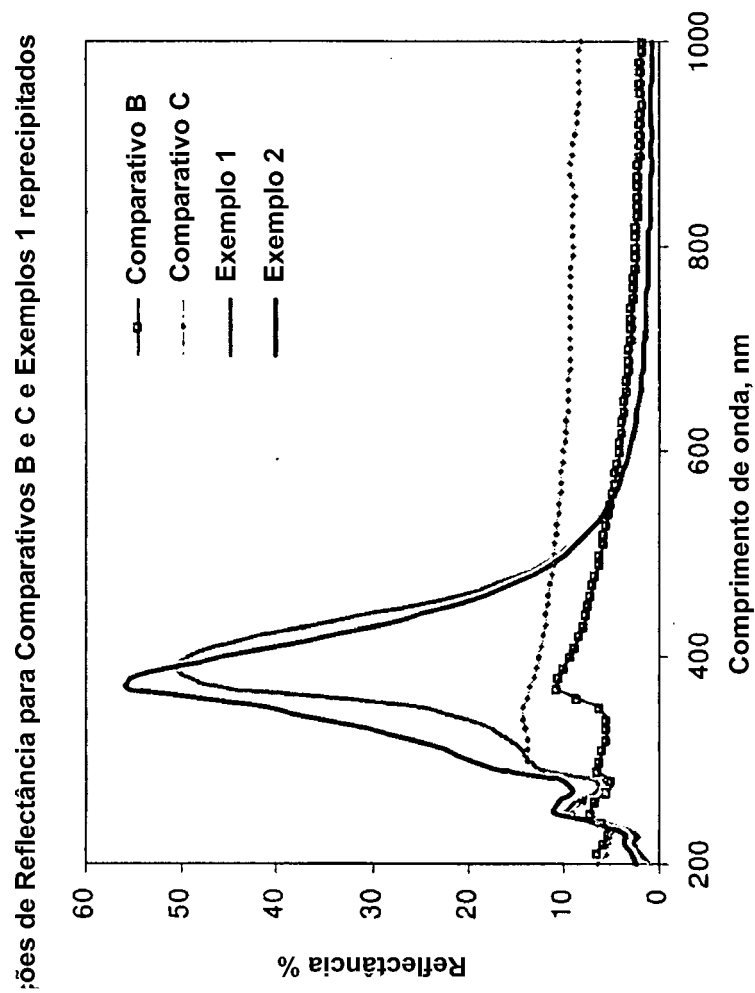


FIG.20

Medições de Reflectância para Exemplo 1 e Exemplo 2 misturados com 25% p/p de óleo

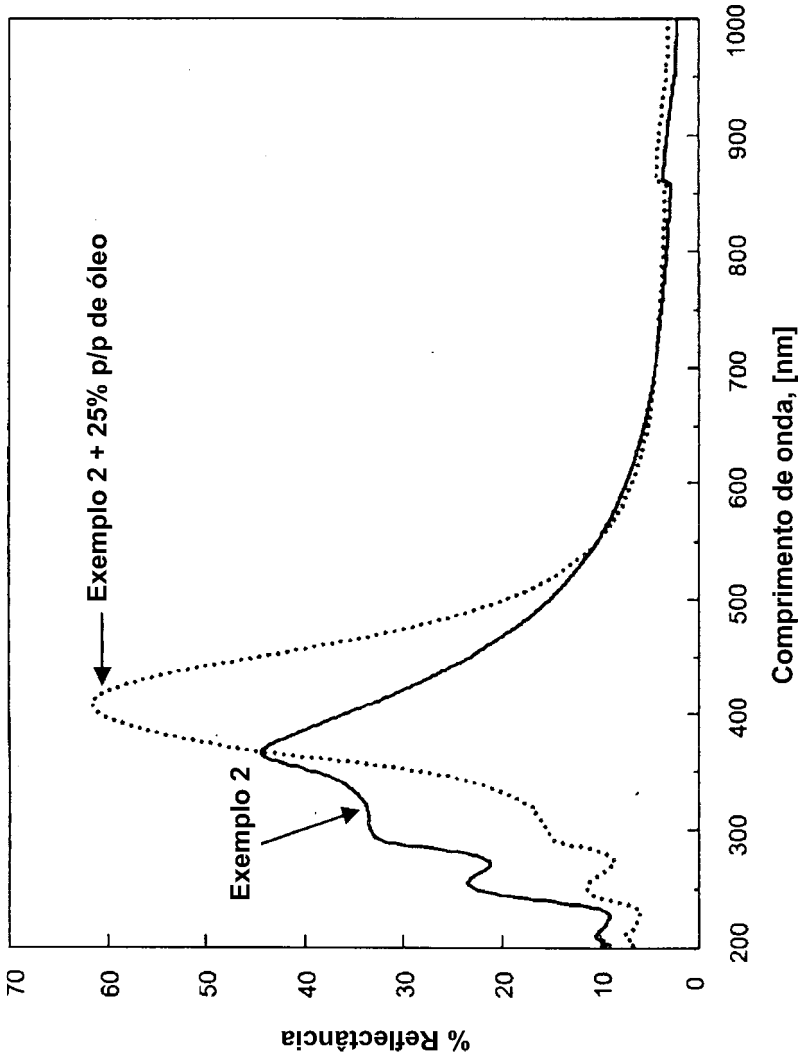


FIG.21

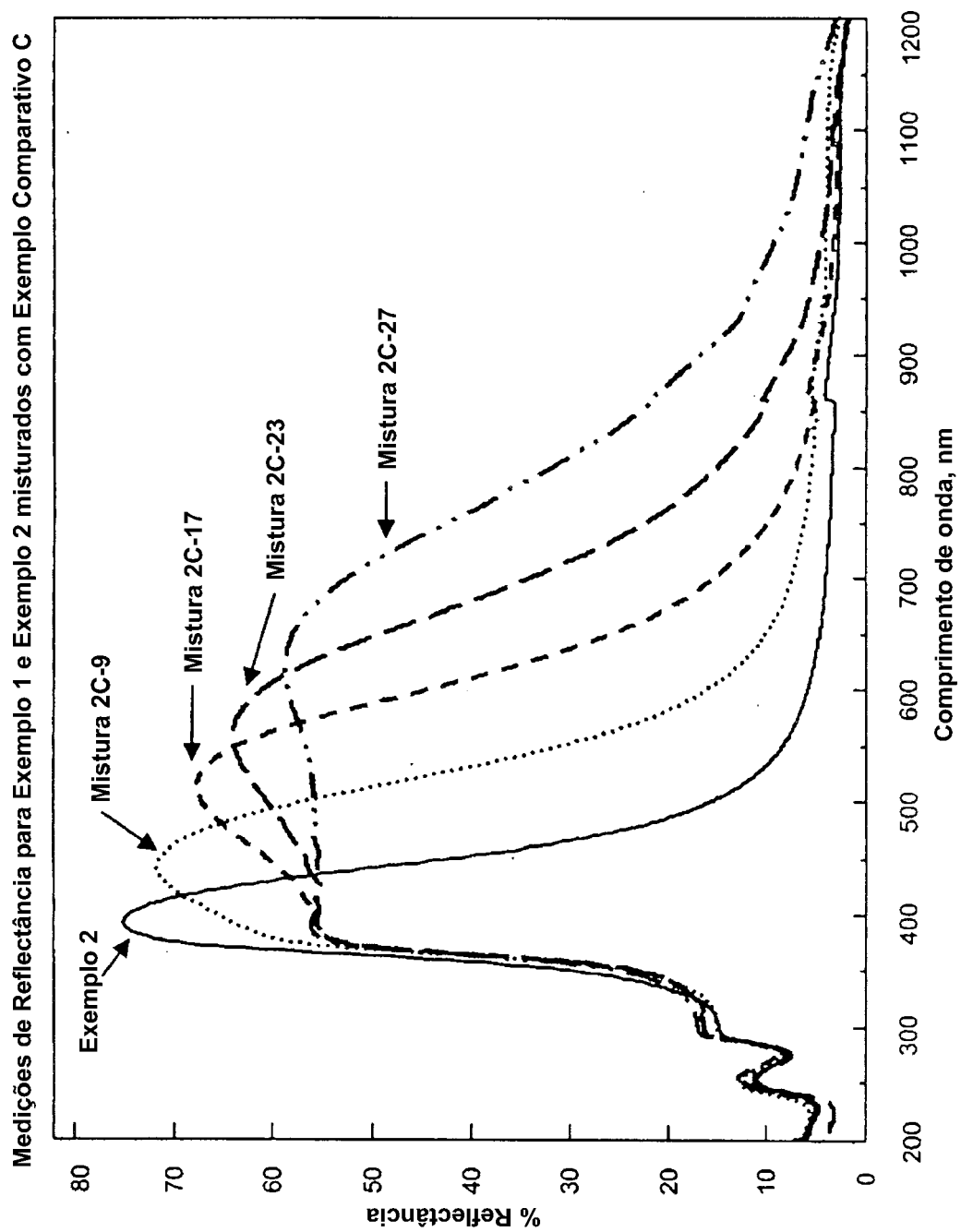


FIG.22

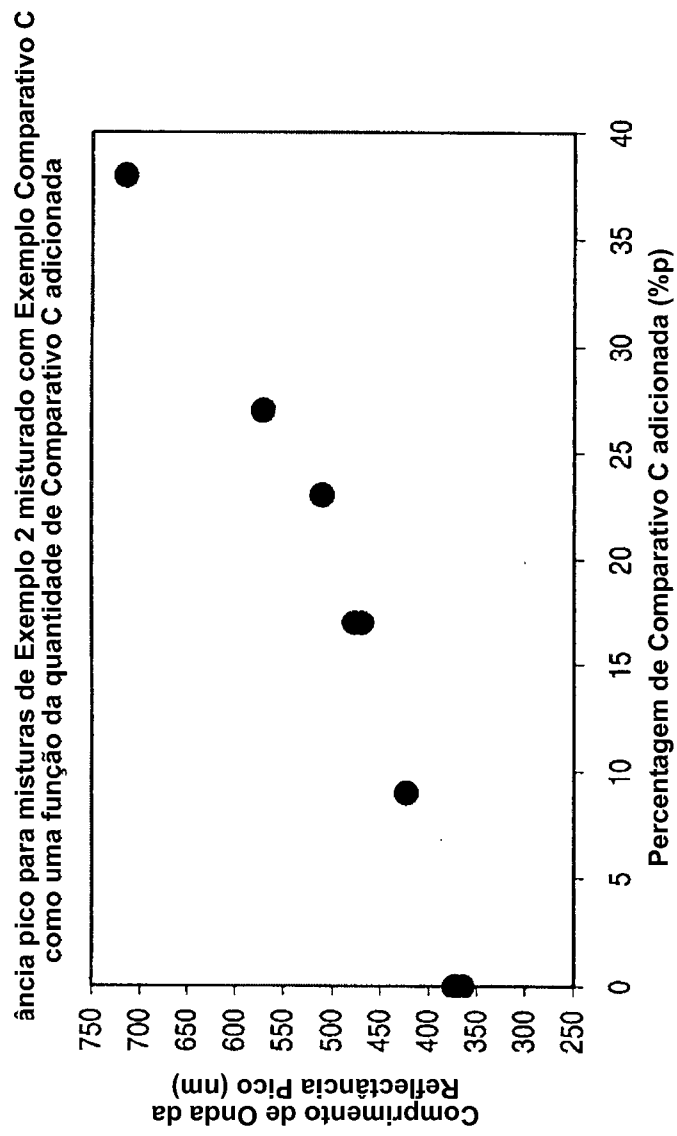


FIG.23

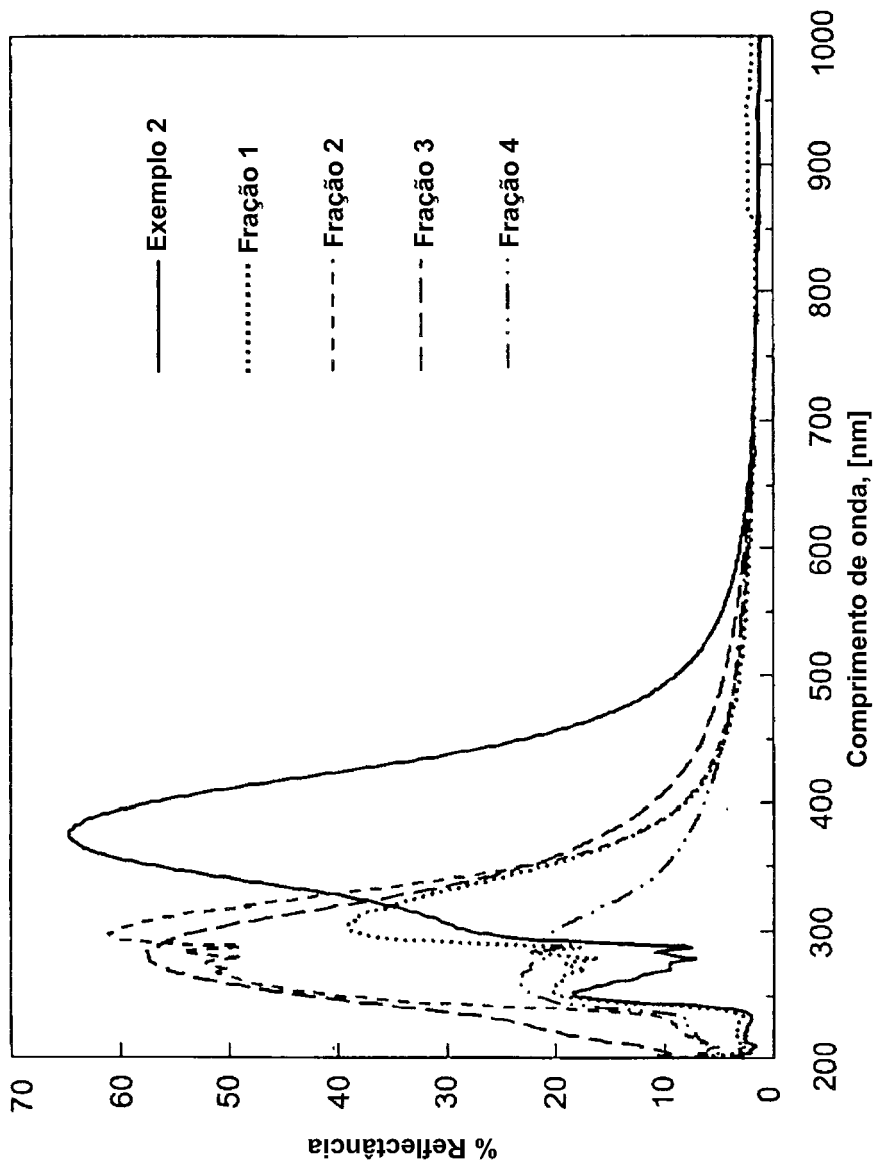
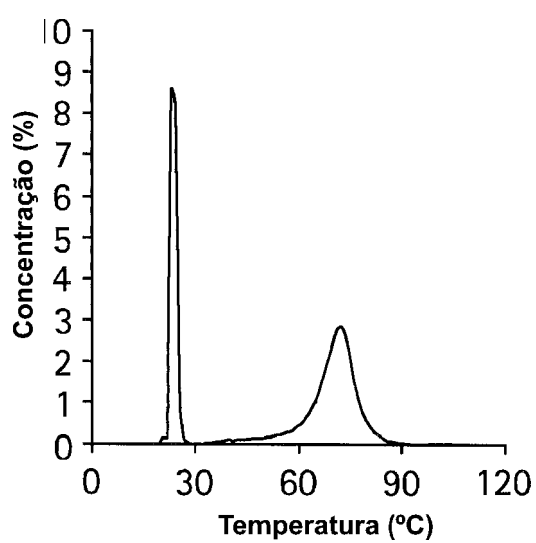
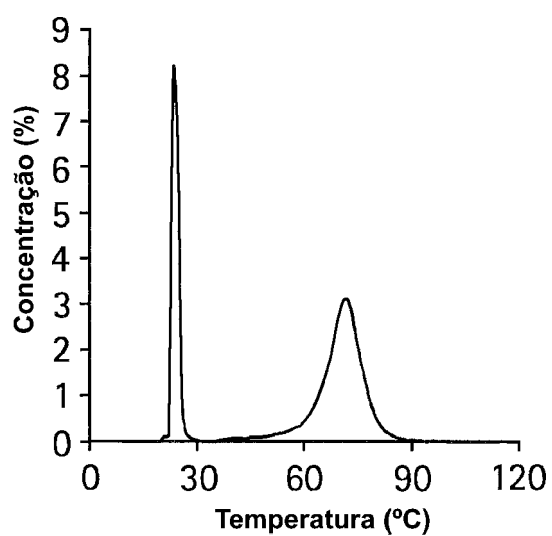
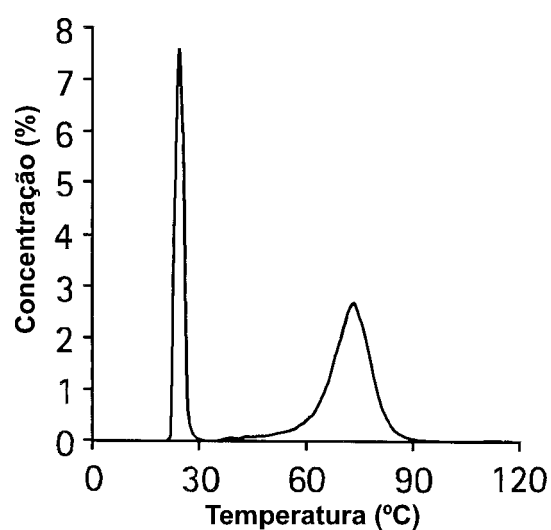
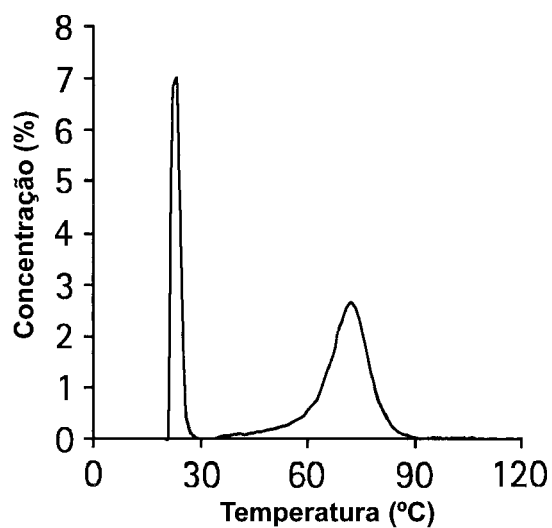


FIG.24



20/23

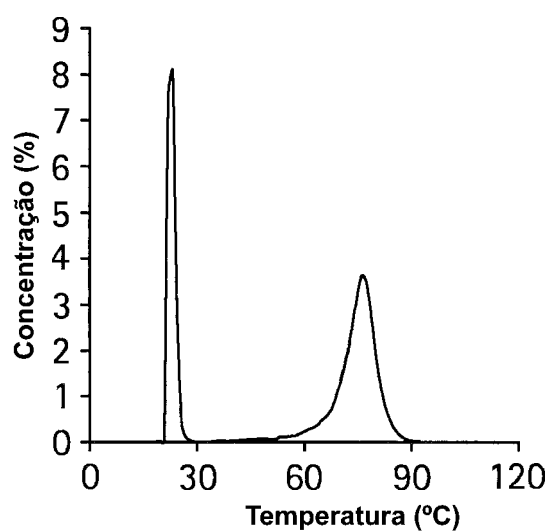


FIG.26A

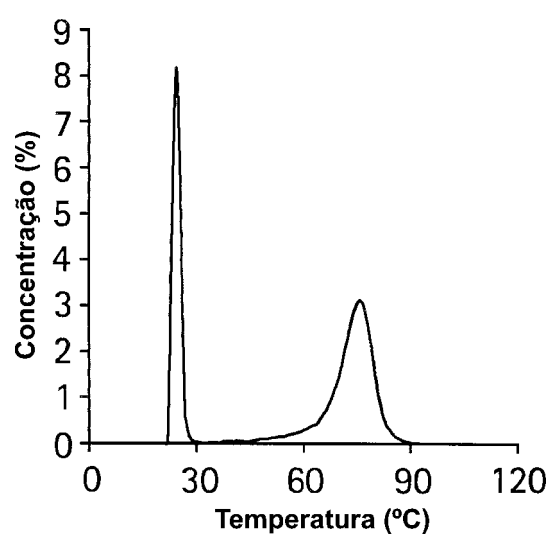


FIG.26B

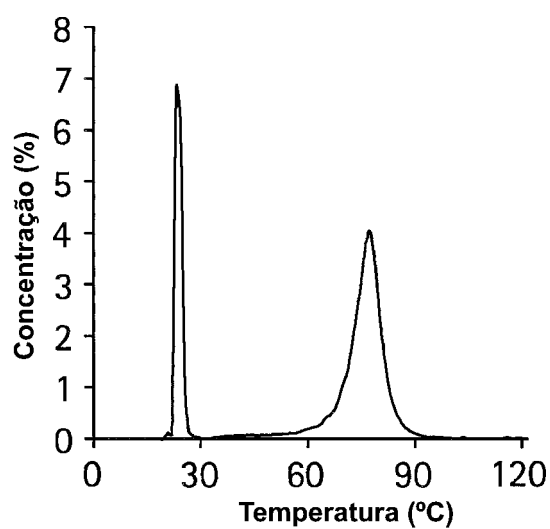


FIG.26C

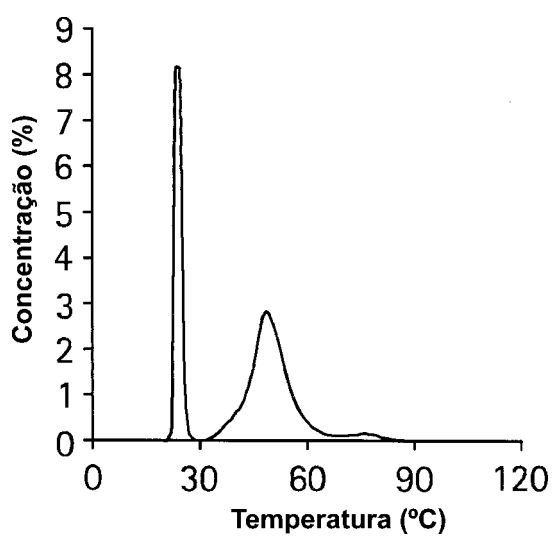


FIG.26D

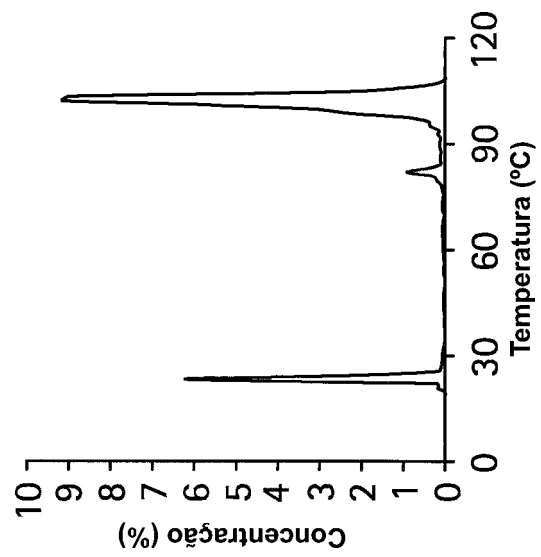


FIG.27B

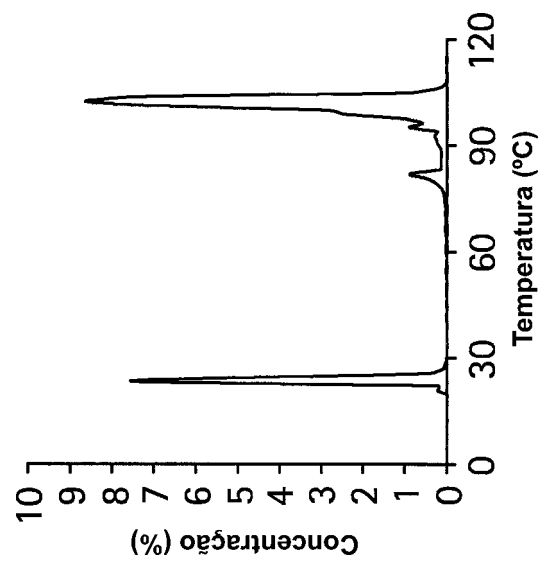


FIG.27A

22/23

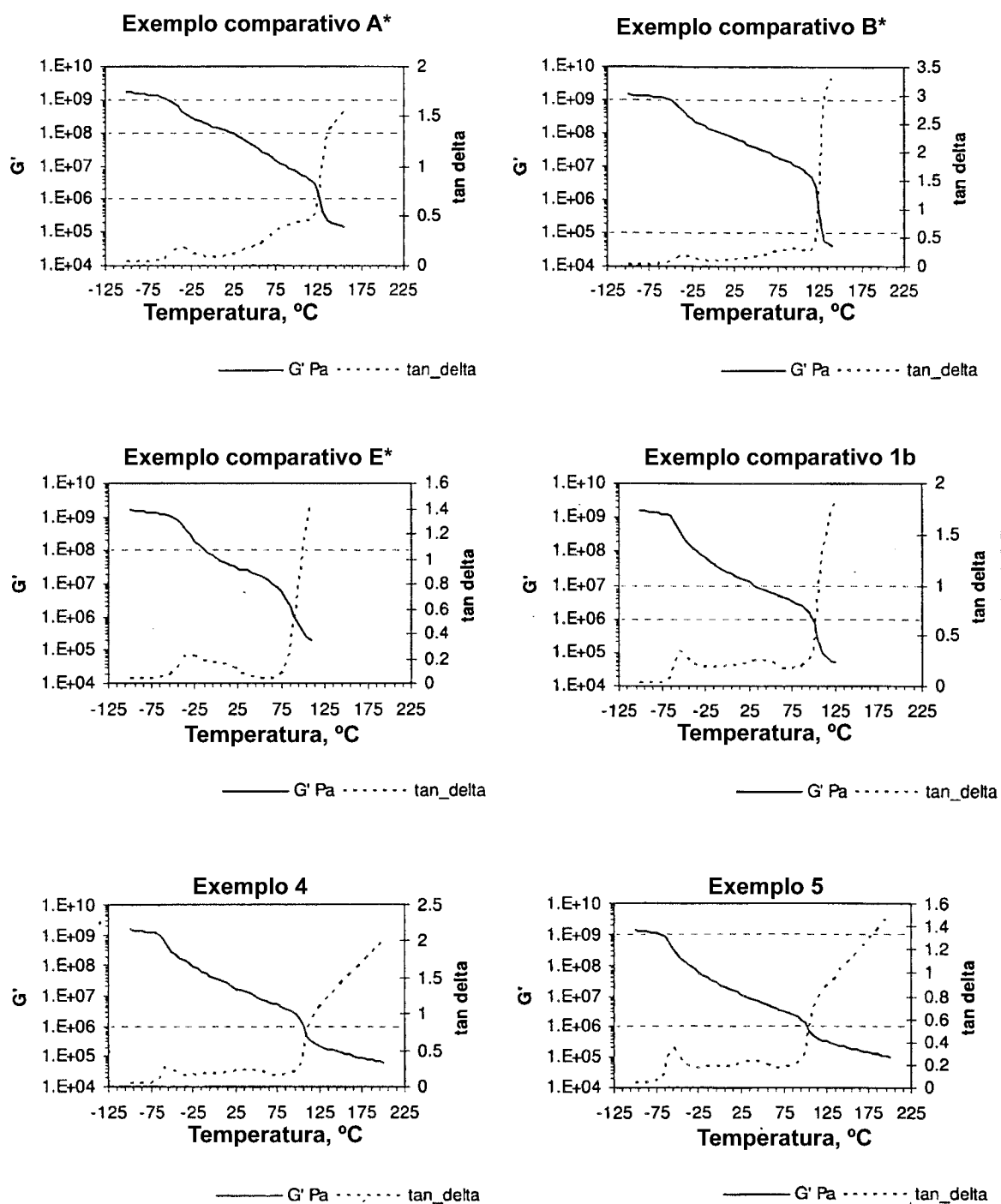


FIG.28

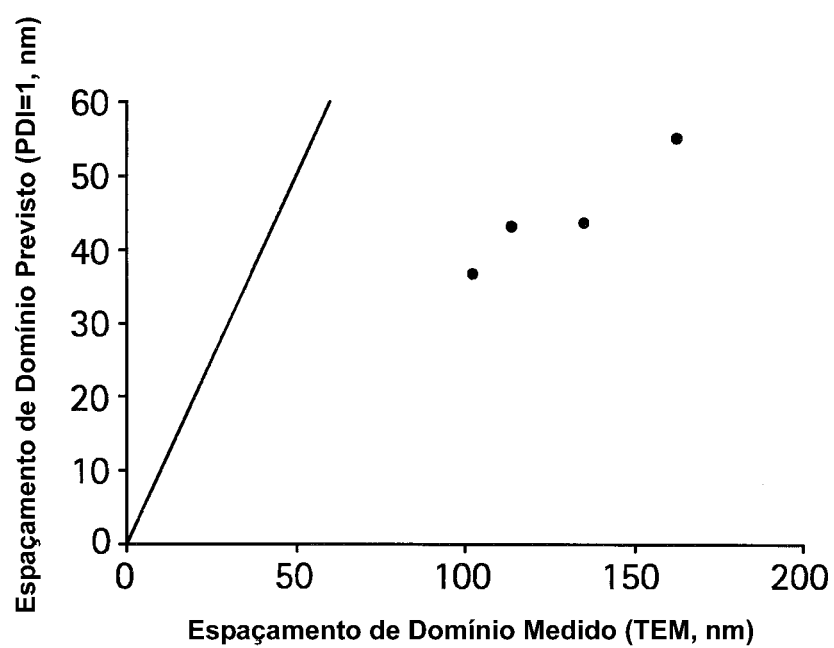


FIG.29